Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

178. BAND, 5. HEFT

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. JANUAR 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 178 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen Seite

Diemair, W., J. Koch und D. Hess, Zur Bestimmung der gesamten und freien schwefligen Säure im Wein. Mit 4 Textabbildungen 321

Diemair, W., J. Koch und D. Hess, Die polarographische Bestimmung von l-Ascorbinsäure im Wein. Mit 1 Textabbildung 330

Mikhail, S. Z., and J. J. Stewart, Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent for Admixed Oxidizing Agents. With 10 Figures in the Text 335

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Violet R. S. as a New Colorimetric Reagent. Part II. Microdetermination of Vanadium. With 5 Figures in the Text 345

Majumdar, A. K., and C. P. Savariar, Spectrophotometric Determination of Zirconium with 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone. With 4 Figures in the Text . . 352

Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part VI. Separation of some Ions in the Presence of Citrate, using Ethanol as Solvent. . . 356

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Seite

Deuterium (E. M. Arnett, M. Strem, N. Hepfinger, J. Lipowitz und D. McGuire; J. Graff und D. Rittenberg; C. A. Dubbs; N. Tamiya) 359
Nachweis von Natrium in Anwesenheit von Schwermetallen (S. Takamoto) 360
Trennung der Erdalkalimetalle und des Bleis (G. Eulitz; H. Knapstein). Mit 1 Textabbildung 360
Oxydimetrische Titration von Quecksilber(I) mit Cer(IV)-sulfat (W. H. McCurdy jr. und G. G. Guilbault) 360
Indirekte komplexometrische Aluminiumbestimmung (F. Nydahl; E. Wänninen und A. Ringbom) 361
Thorium (T. Kanno; H. Basińska und K. Przybyszewska; G. A. Segar; H. Basińska und K. Przybyszewska) 362
Trennung von Thorium oder Titan von einigen Elementen, die Thiosalze bilden (I. K. Taimni und S. N. Tandon; I. K. Taimni und Mitarb.) 362
Bestimmung des Anreicherungsgrades von ^{235}U (F. Bernhard, G. Blumentritt und J. Schintlmeister) 363
Zinn(II) (J. R. A. Anderson, J. L. Garnett und L. C. Lock; J. R. A. Anderson, B. Crawford und J. L. Garnett) 364
Bestimmung von Wismut in Gegenwart von Blei (P. F. S. Cartwright) 364
Bestimmung der Perchlorate (C. Bertoglio-Riolo und C. Occhipinti; A. Vernon-Harcourt) 365
Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 365
Gegenseitige Beeinflussungen bei der Lösungsspektrographie der Elemente Fe, Ni, Cr und Ti (G. Baudin und G. Hénon; G. O. Langstroth und D. Andrychuk) 365
Maßanalytische Bestimmung von Kaliumhexacyanoferrat(II) (H. Basińska und K. Przybyszewska; G. A. Segar) 365
Nickel (T. R. Andrew und C. H. R. Guntry; G. P. Mitchell und G. Orme; E. K. Jaycox) 366
Spektralphotometrische Bestimmung von Rhodium (W. D. Jacobs) 367
Trennung von Rhodium und Iridium (G. G. Tertipis und F. E. Beamish) . . . 367
Spektralphotometrische Palladiumbestimmung (W. D. Jacobs) 367

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Mikroanalyse von organischen Verbindungen (E. Malý; E. Malý). Mit 1 Textabbildung 367
Bestimmung des Tritiumgehaltes organischer Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen (M. L. Whisman, B. H. Eccleston und F. E. Armstrong) 368
Nachweis für Kohlenstoff (T. Momose, Y. Ueda und Y. Mukai) 368
Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen (R. S. Juvet und J. Chiu) 369

Seite

Wirksamkeit von Verbrennungskatalysatoren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen (J. Horáček, J. Körbl und V. Pechanec; J. Horáček und J. Körbl; M. Večeřa, D. Šnobl und L. Synek) 369
Wägecapillare für flüchtige Substanzen zur C-, H- und N-Bestimmung (T. Mitsui und Ch. Furuki) 370
Stickstoff (M. Večeřa und L. Synek; F. R. Cropper, R. H. Reed und R. Rothwell; R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; J. Herzig und H. Meyer; F. Vieböck und C. Brecher; R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West; K. Eckschlager; M. Večeřa und D. Šnobl) 370
Mikrobestimmung von Sauerstoff (J. Unterzaucher; S. Sakamoto, K. Tanikawa, K. Sakurai und K. Watanabe; S. Sakamoto, K. Tanikawa, K. Sakurai und K. Watanabe) 371
Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen (A. Steyermark, R. R. Kaup, D. A. Petras und E. A. Bass; B. Senkowski, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer; T. S. Ma und J. Gwirtsman) 371
Spektralphotometrische Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen (I. Lysyj; I. Lysyj und J. E. Zarembo) 372

2. Qualitative und quantitative Analyse

Routinemäßige, quantitative Analyse kleinster Mengen von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, mit Lithium-Aluminiumtritid (D. J. Chleck, F. J. Brousaides, W. Sullivan und C. A. Zeigler) 372
Bestimmung von Organoalkaliverbindungen (A. F. Clifford und R. R. Olsen) 373
Gaschromatographische Bestimmung von C_4- und leichteren Kohlenwasserstoffen (T. A. McKenna jr. und J. A. Idleman) 373
Nachweis primärer Halogenalkyle (F. Feigl, V. Anger und D. Goldstein) 373
Trennung der gesättigten C_8-Alkohole mit Hilfe der Gaschromatographie (F. Kuffner und D. Kallina; D. Kallina und F. Kuffner) 374
Einfluß mehrerer organischer Lösungsmittel auf die turbidimetrische Bestimmung von tertiärem Butylalkohol (M. R. F. Ashworth; M. R. F. Ashworth) 374
Analyse von Gemischen aus Diboran, Trimethylboran und Methyldiboranen (G. R. Seely, J. P. Oliver und D. M. Ritter; T. D. Parsons, M. B. Silverman und D. M. Ritter) 374
Schnelle, halbquantitative Bestimmung von flüchtigen Aldehyden, Ketonen und Säuren (J. W. Ralls) 374
Erfahrungen über die Bestimmung von Citronellol in Mischung mit Geraniol (Unterausschuß für ätherische Öle des Ausschusses für analytische Methoden) 375
Nachweis von Dialkyl- und Arylalkylketonen mit der Gruppe R-CO-CH_2 (E. Sawicki, J. Noe und T. W. Stanley) 375
Direkte Bestimmung gesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen (T. N. Mehta, M. S. Murty und P. M. Meshramkar) 375
Nachweis für Alkyl- und Arylester von organischen Säuren (F. Feigl und V. Anger) 375
Bestimmung von Monoglyceriden im Gemisch mit freien Fettsäuren, Di- und Triglyceriden (A. G. McInnes, N. H. Tattrie und M. Kates) 376
Trennung und Bestimmung von Methyläthern der Glucose (C. T. Bishop und F. P. Cooper; A. G. McInnes, D. H. Ball, F. P. Cooper und C. T. Bishop; L. Vargha und T. Puskas) 376
Papierchromatographische Trennung einer Anzahl Hexamethylosen und ihrer 3-O-Methylderivate (M. T. Krauss, H. Jäger, O. Schindler und T. Reichstein) 377

Seite
Trennung von nahesiedenden Isomeren durch azeotrope Rektifikation (Ju. N. Garber, S. I. Zelenevskaja und G. G. Rabuchina) 377
Bestimmung von Cumolhydroperoxyd (L. Tsuk und Gy. Zöllner; G. P. Armstrong, R. H. Hall und D. C. Quin) 378
Bestimmung von Naphthalin in seinen Gemischen mit Phenol (M. P. Dianov und B. Ja. Teitelbaum) 378
Analyse des Gemisches der isomeren Trichlor- oder Tetrachlorbenzole (S. B. Bardenštejn, R. V. Džagacpanjan und V. I. Zetkin) 378
Nachweis von schwefelhaltigen Verbindungen (L. Rosenthaler) 379
Gaschromatographische Trennung verschiedener Phenole (A. Kreyenbuhl und H. Weiss) 379
Bestimmung von Salicylsäure (C. E. Breckinridge jr. und J. E. Christian; H. A. Swartz und J. E. Christian) 379
Gaschromatographie sauerstoffhaltiger Terpene (G. P. Cartoni und A. Liberti) 379
Gaschromatographie von β-Pinen an Tonpulver, das mit Siliconen imprägniert ist (M. Vilkas und N. A. Abraham) 380
Schnellverfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Adenin in Lösung oder auf Papierchromatogrammen (J. S. Knypl und R. Antoszewski; R. Antoszewski und J. S. Knypl). Mit 1 Textabbildung 380
Polarographische Bestimmung von 2-Methyl-4-amino-5-acetamidomethylpyrimidin und 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidinsulfat (M. Konupčík und O. Manoušek) 380
Bestimmung von 6-Mercaptopurin (J. Vachek) 381

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (J. C. Gage; J. C. Gage; V. Šedivec; E. Š. Gronsberg) 381
Einfache Apparatur zur Bestimmung von geringen Mengen Verunreinigungen in Gasen (Séris, Vernotte, Klein und Clavé) 382
Wasser, Abwasser (T. B. Pierce; I. S. Mustafin und E. S. Kručkova; D. C. White; D. C. White; F. G. Djatlovickaja) 383
Bestimmung kleiner Mengen Nickel, Kupfer, Silicium, Eisen, Chrom, Aluminium und von Lithiumhydroxyd in Lithiummetall oder Lithiumhydrid (H. A. Friedman) 384
Phosphorbestimmung in Kupferlegierungen (U. Bilińska und J. Terpiłowski) 385
Amperometrische Titration von Silber und Quecksilber mit Thioharnstofflösung (Ju. I. Usatenko und A. I. Šumskaja) 385
Spektrochemische Bestimmung von Aluminium in Uran (E. A. Verny und V. N. Egorov; A. N. Zaidel, N. I. Kaliteevskij, G. G. Kund und Z. G. Fratkin) 386
Spektrochemische Spurenbestimmung von Eisen, Nickel und Kupfer in metallischem Uran (S. Hirano, H. Kamada und H. Sato) 386
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Indium in Uran und Thorium und deren Salzen (V. T. Athavale, T. P. Ramachandran, M. M. Tillu und G. M. Vaidya) 386
Photometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Silicium in Plutonium und anderen Metallen (B. D. Holt) 387
Aktivierungsanalytische Bestimmung von Jod in Silicium (T. Nozaki, H. Baba und H. Araki) 388
Spektralanalyse von Silicium hoher Reinheit (Ch. I. Zilberštejn, M. M. Pirjutko, T. P. Evtušenko, I. L. Sacharnova und O. N. Nikitina) 388

Seite

Analyse von Zinn-Iridiumlegierungen (G. H. Faye und W. R. Inman) 388
Bestimmung von Barium, Calcium und Natrium in Lagermetellen auf Bleibasis (J. Sędzimir, A. Gaj und K. Kubisz) 389
Identifizierung von Titan und seinen Legierungen und die Unterscheidung von Zirkoniumlegierungen (H. C. J. Saint) 390
Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und des freien Kohlenstoffs in Titancarbiden und Sintermetallegierungen (E. Niki und K. Masato) 390
Spektralanalytische Bestimmung von Verunreinigungen in metallischem Zirkonium (L. S. Bondarenko, N. P. Sotnikova, A. G. Karabaš und S. I. Pejzulaev) 391
Komplexometrische Bestimmung von Zirkonium, Hafnium und Thorium in Wolframmetall oder Wolframlegierungen (E. Lassner und R. Scharf) 391
Eisen, Stahl (J. Massinon und A. Daniëls; L. Danielsson; L. Danielsson; M. Ihida) 392
Spektrochemische Bestimmung von Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium in Gesteinen und Mineralien unter Verwendung des „Stallwood Jet" (D. M. Shaw, O. C. Wickremasinghe und J. N. Weber) 393
Kaliumbestimmung in Glimmern nach der Perchloratmethode (M. L. Jaščenko und E. S. Varšavskaja) 393
Quantitative spektrochemische Bestimmung von Scandium in Erzen (V. M. Alekseeva und A. K. Rusanov) 393
Calciumbestimmung in der technischen Analyse von Sanden, Böden, Kalksteinen und Dolomiten (K. Kapitańczyk und Z. Kurzawa) 394
Extraktion von Osmium und Ruthenium aus Erzen (J. M. Karanagh und F. E. Beamish; M. E. Plummer und F. E. Beamish; A. D. Westland und F. E. Beamish) 394
Einfluß verschiedener Typen von Polyvinylalkohol auf die colorimetrische Bestimmung von Magnesium in Böden mit Titangelb (G. Brugger; P. Schachtschabel und H. Isermeyer) 395
Bestimmung kleiner Mengen Mangan in Tonen (A. S. Ghag, K. V. Modak und B. M. Kabadi) 395
Komplexometrische Bestimmung von Zink in Blei- oder Zinkkonzentraten (O. B. Budevskij, A. N. Karolev, R. A. Karanov und L. Simova-Filippova) 395
Spektrochemische Analyse der Oberflächenbindefilme von mikrokristallinen Zinksulfidschichten (L. Vescernyes und Gy. Pozsgay) 396
Bestimmung von freiem Bor in Borcarbid, Bornitrid und entsprechenden Borlegierungen (E. E. Kotljar und T. N. Nazarčuk; W. Kroll) 396
Bestimmung von Chlor und Silicium in der Benzollösung von Siliciumtetrachlorid (E. Kwiatkowski und J. Szychliński) 396
Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Titantetrachlorid (N. Oda, M. Kubo und T. Yamagishi) 397
Spektrographische Bestimmung kleiner Konzentrationen verschiedener Elemente in Zirkoniumoxyd (T. Nakazima und H. Fukushima) 397
Bestimmung der Oberflächenaciditäten von Wolfram- und Molybdäntrioxyd (M. L. Freedman) 398
Bestimmung sehr geringer Mengen Propadien und Propin in Crackgasen (G. Heuschkel, J. Wolny und S. Skoczowski) 398
Mineralöle (R. L. Martin und J. C. Winters; C. La Lau; R. L. Martin; E. W. Seefield und J. W. Robinson; S. R. Sergienko, I. A. Nožkina und L. S. Maiorov) 398
Bestimmung von Antibioticis in Futtermitteln (W. W. Wright) 400

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt/M. und dem Institut für Obst- und Gemüseverwertung Geisenheim/Rhg.

Zur Bestimmung der gesamten und freien schwefligen Säure im Wein*

Von
W. Diemair, J. Koch und D. Hess**

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1960)

Gesamte schweflige Säure

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure im Wein arbeiten nach verschiedenen Prinzipien:

1. Die gesamte schweflige Säure wird abdestilliert, in der Vorlage zu Schwefelsäure oxydiert und titrimetrisch mit Natronlauge[10,14,16,17] oder gravimetrisch als Barium-[5,6,14] oder Benzidinsulfat[21] bestimmt.

2. Die durch Destillation abgetrennte schweflige Säure wird in der Auffanglösung jodometrisch erfaßt, nachdem der Aldehydkomplex aufgespalten worden ist[1,9,24].

3. Man mißt photometrisch die durch schweflige Säure bedingten Veränderungen von Malachitgrünlösungen[19] oder Formaldehyd-Fuchsinlösungen[4,15].

4. Die durch Destillation abgetrennte schweflige Säure ergibt mit Barium-[18] oder Bleisalz[13] eine Trübung, die nephelometrisch ausgewertet werden kann.

Im Allgemeinen gelangen die beiden ersten Verfahren zur Anwendung. Die alkalimetrische Titration nach Destillation wird einerseits durch die im Wein vorhandenen flüchtigen Säuren erschwert, andererseits setzt sie voraus — besonders bei geringen SO_2-Mengen — daß der Arbeitsraum vollständig frei von Säure- und Ammoniakdämpfen ist. Die gravimetrischen Methoden sind sehr zeitraubend und mit den bekannten fällungstechnischen Schwierigkeiten behaftet.

Zur schnellen und exakten SO_2-Bestimmung eignen sich besonders die jodometrischen Verfahren. Von diesen haben wir besonders die Methoden nach Weinmann[24] und nach Deibner[1] auf ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit untersucht.

Die beiden Methoden unterscheiden sich vor allem in der Wahl der Auffanglösung für das abdestillierte SO_2. Weinmann benutzt eine *alkalische* Auffanglösung, wobei mit einer Oxydation des Sulfitions gerechnet werden muß, Deibner dagegen eine *saure*. Diese muß genügend gekühlt werden, um den Dampfdruck von SO_2 so weit herabzusetzen, daß

* Für die Untersuchungen wurden Mittel des Bundesernährungsministeriums zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

** Die Arbeit stellt einen Ausschnitt dar aus der Diplomarbeit von D. Hess: Beitrag zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein (Universität Frankfurt/M. 1957) und der Dissertation von D. Hess: Über den Einfluß von schwefliger Säure und l-Ascorbinsäure bei der Weinbereitung (Frankfurt/M. 1960).

keine Verluste entstehen. Das Einstellen der Vorlage in Eis, wie Deibner es vorschlägt, genügt nach unseren Erfahrungen nicht. Man muß die Auffanglösung vielmehr durch Zugabe von Eisstückchen direkt kühlen (Tab. 1). Bei hohen SO_2-Konzentrationen können auch dann noch Verluste auftreten, die man jedoch durch Vergrößerung des Volumens der Auffanglösung auf einen Fehler von unter 1% herabdrücken kann. Bei der Destillation ist allgemein zu beachten, daß ein Teil der schwefligen Säure im Destillierkolben zu Schwefelsäure oxydiert werden kann. Bei einigen Verfahren[5,6,14] wird daher die Luft mit CO_2, nach Weinmann u. Deibner mit Wasserdampf, aus der Apparatur vertrieben und erst dann wird die Untersuchungslösung aus einem Tropftrichter zugegeben. Es empfiehlt sich ein Nachspülen des Tropftrichters mit luftfreiem Wasser, andernfalls Verluste bis 14% entstehen können.

Tabelle 1. *Der Einfluß der Auffanglösung bei der SO_2-Bestimmung in Natriumpyrosulfitlösungen wechselnder Konzentration*

Auffanglösung: 10 ml n NaOH-Lösung + 30 ml H_2O							
gegeben	mg/l	23,6	23,6	86,6	86,6	474,4	474,4
gefunden	mg/l	2,5	1,7	4,3	23,4	410,0	422,0
	= %	10,6	7,2	5,0	27,0	86,6	89,0
Auffanglösung: 10 ml n Salzsäure + 30 ml H_2O Kühlung durch Einstellen in Eiswasser							
gegeben	mg/l	20,7	20,7	86,6	86,6	474,4	474,4
gefunden	mg/l	19,5	20,4	81,3	80,3	427,6	433,0
	= %	94,2	98,6	93,9	92,8	90,2	91,3
Auffanglösung: 10 ml n Salzsäure + 30 ml H_2O Kühlung durch Zugabe von Eisstückchen							
gegeben	mg/l	20,7	20,7	86,6	86,6	474,4	474,4
gefunden	mg/l	20,7	20,7	86,4	85,9	468,8	467,6
	= %	100,0	100,0	99,6	99,3	98,9	98,6

Anmerkung. Die schweflige Säure wurde nach der Vorschrift von Deibner abdestilliert, jedoch in verschiedenartigen Lösungen aufgefangen.

Jeder Wein enthält mehr oder weniger große Mengen Acetaldehyd, die bei der Destillation mit übergehen und in der sauren Auffanglösung einen Teil der schwefligen Säure zu α-Oxyäthansulfonsäure binden, die nicht mehr mit Jod reagiert. Benutzt man eine alkalische Auffanglösung, so liegen die schweflige Säure bzw. Sulfit und der Acetaldehyd zwar weitgehend ungebunden nebeneinander vor, jedoch treten dann durch Luftsauerstoff bedingte Oxydationen auf.

Deibner umgeht diese Schwierigkeit, indem — nachdem die im Destillat frei vorliegende SO_2 mit Jodlösung titriert ist — auf p_H 8 gepuffert

und eine abgemessene Menge Jodlösung zugesetzt wird, um nach einiger Zeit das unverbrauchte Jod in der wieder angesäuerten Lösung mit Natriumthiosulfat zu bestimmen.

Die überschüssige Jodlösung darf man keinesfalls vor dem Abpuffern auf p_H 8 zusetzen, da sonst zu hohe SO_2-Werte vorgetäuscht werden, die durch Substanzen bedingt sein müssen, die bei der Destillation des Weines gebildet werden.

Werden diese Bedingungen eingehalten, so kann man in Modellwein nach der Deibnerschen Methode 98,4—101,1% der vorgelegten SO_2-Menge erfassen, während die Weinmannsche Methode mit einem Fehler bis zu 15% arbeitet (Tab. 2).

Tabelle 2. *Bestimmung der schwefligen Säure nach Deibner und nach Weinmann in Modellwein* wechselnder SO_2-Konzentration*

Methode nach Deibner (bei intensiver Kühlung)						
gegeben mg/l SO_2	18,5	18,5	87,4	87,4	349,0	349,0
gefunden mg/l SO_2	18,2	18,6	86,6	86,3	345,2	346,4
= %	98,4	101,1	99,2	98,8	98,9	99,3
Methode nach Weinmann						
gegeben mg/l SO_2	21,2	21,2	85,2	85,2	349,0	349,0
gefunden mg/l SO_2	18,4	17,9	79,1	74,7	330,0	327,0
= %	87,3	84,9	92,8	87,8	94,6	93,8

* Der Modellwein enthielt im Liter: 2 g Weinsäure, 5 g Äpfelsäure, 2 g Calciumlactat, 0,7 g Essigsäure, 0,6 g Gerbsäure, 90 g Alkohol, 10 g Glycerin, 20 g Zucker, 0,2 g Acetaldehyd.

Aus SO_2-freiem Apfelwein, dem 26—472 mg/l SO_2 zugesetzt worden war, verminderten sich die Abweichungen bei der Bestimmung nach Deibner (bei intensiver Kühlung der Auffanglösung) sogar auf $\pm$ 0,5%.

Diese Methode, die demnach bei intensiver Kühlung der Auffanglösung zur exakten Bestimmung der gesamten schwefligen Säure gut geeignet ist, erweist sich bei Reihenuntersuchungen, infolge der erforderlichen Manipulationen bei der Bereitung der Auffanglösung und bei der Titration, als recht umständlich.

Man umgeht die Schwierigkeit der Kühlung, wenn man eine Auffanglösung von p_H 3,5 wählt, da sich bei diesem p_H-Wert das übergehende SO_2 in der Vorlage als Hydrogensulfit ansammelt und sich nicht mehr verflüchten kann. Mit einer Oxydation durch Luft braucht man innerhalb der zu einer Bestimmung erforderlichen Zeit bei diesem p_H-Wert praktisch nicht zu rechnen, da gegen Luftsauerstoff das Hydrogensulfition wesentlich stabiler ist als das Sulfition.

Der etwas umständliche Titrationsvorgang läßt sich verkürzen, wenn man analog wie bei der Acetaldehydbestimmung[11] arbeitet und das an

Aldehyd gebundene SO_2 nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat in schwach alkalischem Medium direkt mit Jod titriert.

Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeiten wurde von uns eine entsprechende Methode entwickelt.

Tabelle 3. *Vergleich der neuen Methode zur Bestimmung des gesamten SO_2 in Weinen mit der Deibner-Methode*

Methode	mg/l gesamte SO_2											
Deibner	12	18	56	88	97	113	128	134	140	197	210	237
neue	12	17	54	87	96	111	127	132	140	199	210	235
Differenz	0	—1	—2	—1	—1	—2	—1	—2	0	+2	0	—2

Vergleicht man die Analysenergebnisse, die nach dieser Methode und derjenigen von Deibner (Tab. 3) erhalten werden, so sind nur geringe Differenzen zu beobachten. Da unsere Methode leichter zu handhaben ist als die von Deibner, kann sie allgemein empfohlen werden.

Freie schweflige Säure

Die Bestimmung der freien schwefligen Säure erfolgt im allgemeinen nach der Anweisung von Ripper[20], wonach eine bestimmte Menge Wein angesäuert und mit Jodlösung direkt titriert wird. Dabei bleibt unberücksichtigt, daß außer freier schwefliger Säure auch andere Jod reduzierende Substanzen, wenn auch nur in geringem Maße, im Wein vorliegen. Falls die l-Ascorbinsäure zur Weinbehandlung zugelassen wird, womit in absehbarer Zeit zu rechnen ist, muß diese Bestimmung zu völlig falschen Ergebnissen führen. Die Entwicklung einer brauchbaren Methode zur richtigen Bestimmung der freien SO_2 erschien daher dringend notwendig.

Zur Abänderung der Ripperschen Methode bieten sich zwei Möglichkeiten an. Man kann entweder die freie schweflige Säure an Aldehyde oder Ketone binden, oder sie absaugen und den verbleibenden Rest reduzierender Substanzen ermitteln.

Tabelle 4. *Veränderungen des Gehaltes an gebundener schwefliger Säure während des 15 min langen Absaugens der freien schwefligen Säure aus saurer Lösung*

Wein Nr.	bestimmt			errechnet	
	schweflige Säure in mg/l			gebunden	Differenz
	frei[1]	gesamt[2]	gebunden[3]	mg SO_2/l[4]	mg/l
1	20,4	157,0	135,0	136,6	—1,6
2	47,2	287,8	238,2	240,6	—2,4
3	51,8	309,8	256,4	258,0	—1,6

[1] nach Abzug des Blindwertes; [2] bestimmt nach Deibner; [3] im Absaugrückstand nach Deibner bestimmt; [4] berechnet aus gesamter und freier schwefliger Säure.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß der Farbumschlag beim Titrieren nach Zusatz von Acetaldehyd noch „ziehender" erfolgt als bei der Titration nach Ripper, so daß sich der Endpunkt schlecht ermitteln läßt, was auch von Ingram[8] angegeben wird.

Besser macht man daher von der anderen Arbeitsweise Gebrauch und bestimmt den Jodverbrauch einmal direkt und einmal nach dem Absaugen der SO_2 aus der angesäuerten Untersuchungslösung.

Das Ansäuern ist erforderlich, um das Hydrogensulfit in SO_2 überzuführen. Gleichzeitig wird dadurch das Einstellen des Gleichgewichts

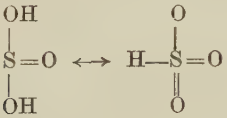
$$\text{Aldehydbisulfit} \rightleftharpoons \text{Aldehyd} + \text{Hydrogensulfit}$$

derart verzögert, daß während des Absaugens der freien schwefligen Säure (15 min genügen hierfür) praktisch keine gebundene schweflige Säure in Freiheit gesetzt wird (Tab. 4).

Diese Methode ist für die allgemeine Weinanalyse gut brauchbare. Für besondere Untersuchungen[2] fehlte uns jedoch eine noch exaktere Methode, die auch kleine SO_2-Mengen zuverlässig zu erfassen gestattet. Hier bot sich die *Polarographie* an.

Die schweflige Säure gibt nach Kolthoff[12] in alkalischem und neutralem Medium keine Stufe, eine solche erscheint jedoch in saurem Milieu. Dabei werden nach Gosman[3] nur die undissoziierten Moleküle der schwefligen Säure an der Kathode zu Dithionit reduziert gemäß der Gleichung $2\,SO_2 + 2\,e \rightarrow S_2O_4^{2-}$.

Die Stufenhöhe soll nach Gosman[3] von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig sein. Kolthoff[12] fand hingegen, daß nicht nur das Reduktionspotential, sondern auch der Diffusionsstrom p_H-abhängig ist und mit sinkendem p_H wächst. Nur in stark saurem Medium (p_H 0—1) wird die gesamte schweflige Säure reduziert, da nur in diesem p_H-Bereich das tautomere Verhältnis



quantitativ nach links verschoben ist.

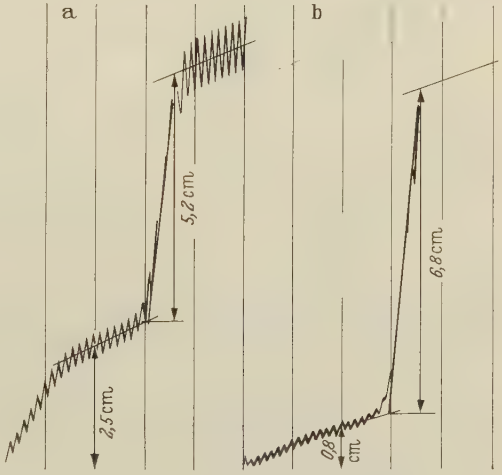


Abb. 1. Einfluß von Sauerstoff bei der polarographischen Bestimmung der schwefligen Säure in einem Wein mit 15 mg/l freier schwefliger Säure. Empfindlichkeit E $^1/_{20}$. *a* vor, *b* nach Entfernung des Sauerstoffs

Heyrovský[7] und Salvarezza[22] führten im Wein polarographisch qualitative SO_2-Bestimmungen durch, ohne jedoch auf eine quantitative Bestimmung einzugehen.

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung ist die Befreiung der Untersuchungslösung von Sauerstoff, da die Diffusionsströme des Sauerstoffs den der SO_2 beeinflussen. Mit wachsendem Sauerstoffgehalt nimmt die Sauerstoffstufe zu, die SO_2-Stufe ab (Abb. 1).

Bei der Vertreibung des Sauerstoffs durch Stickstoff empfiehlt es sich, reproduzierbar zu arbeiten, damit Einflüsse, die durch die Behandlung bedingt sind, in die Eichkurve eingehen. Zum Entfernen des Sauerstoffs genügt ein 15 min langes Durchleiten von Stickstoff (200 Blasen/min, gezählt in einer vorgeschalteten Waschflasche). Dabei werden nur sehr geringe Mengen SO_2 (maximal 1 mg/l) mitgerissen. Bei geringerer Zeitdauer und Strömungsgeschwindigkeit ist Sauerstoff polarographisch noch nachweisbar. Von einer größeren Strömungsgeschwindigkeit haben wir abgesehen, da die Zählung der Gasblasen dann nicht mehr sicher möglich war.

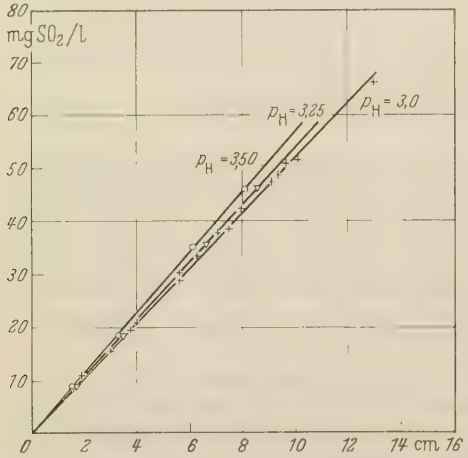


Abb. 2. Eichkurven zur polarographischen Bestimmung der freien schwefligen Säure in Wein bei pH 3,0—3,25—3,5 Empfindlichkeit E 1/50

Unter Berücksichtigung der Entlüftungsbedingungen ergaben sich an Modellweinen* wechselnder SO_2-Konzentration (p_H 3,0—3,25—3,5) Eichkurven mit gradlinigem Verlauf (Abb. 2). Die Abweichungen sind gering und betragen maximal 1 mg/l SO_2.

Wir haben dann an Weinen mit wechselndem Gehalt an freier schwefliger Säure Parallelbestimmungen polarographisch und nach der modifizierten Ripperschen Methode durchgeführt. Wie Tab. 5 zeigt, ist nur bis zu einem Gehalt von etwa 10 mg freier schwefliger Säure im Liter eine befriedigende Übereinstimmung festzustellen. Die Abweichungen nehmen darüber mit wachsender Konzentration unregelmäßig zu. Jodometrisch wird stets mehr freie schweflige Säure gefunden als polarographisch, möglicherweise dadurch bedingt, daß beim Ansäuern oder bei der Titration „labil-gebundene" schweflige Säure in Freiheit gesetzt und miterfaßt wird. Hierbei kann sich sowohl der Einfluß der Verdünnung als auch der p_H-Verschiebung geltend machen.

* 9 g Weinsäure, 9 g Glycerin, 1 g Kaliumbiphosphat, 1 g Ammoniumsulfat, 0,5 g Natriumchlorid und 90 ml Äthanol werden zu 1 l gelöst; der gewünschte p_H-Wert wird mit n Natronlauge elektrometrisch eingestellt.

Eine Abspaltung von an Aldehydgruppen gebundener schwefliger Säure tritt nicht ein. In glucosehaltiger Modellösung sind jodometrisch

Tabelle 5. *Vergleich der polarographischen mit der modifizierten Ripperschen Methode zur Bestimmung der freien schwefligen Säure in Wein*

Wein Nr.	freie schweflige Säure in mg/l			Wein Nr.	freie schweflige Säure in mg/l		
	jodometrisch	polarographisch	Differenz		jodometrisch	polarographisch	Differenz
1	1,2	1,3	+ 0,1	9	23,0	16,8	— 6,2
2	1,9	2,0	+ 0,1	10	25,7	21,5	— 4,2
3	3,7	3,8	+ 0,1	11	32,5	26,8	— 5,7
4	6,8	6,5	— 0,3	12	39,0	32,0	— 7,0
5	8,7	8,5	— 0,2	13	47,5	36,0	—11,5
6	9,9	10,2	+ 0,3	14	54,0	43,0	—11,0
7	11,8	12,5	+ 0,7	15	61,3	51,5	— 9,8
8	21,1	19,0	— 2,1				

und polarographisch praktisch die gleichen Mengen an freier schwefliger Säure erfaßbar. Hingegen wird an Stickstoff, z.B. von Aminosäuren, koordinativ angelagertes Hydrogensulfit zwar jodometrisch, nicht aber polarographisch erfaßt (Tab. 6).

Tabelle 6. *Der Einfluß von Glucose und von Aminosäuren bei der jodometrischen und polarographischen SO_2-Bestimmung in Modellweinen*

Art und Menge des Zusatzes	freie schweflige Säure in mg/l		
	jodometrisch bestimmt	polarographisch bestimmt	Differenz
20 g/l Glucose	7,0	6,5	—0,5
20 g/l Glucose	24,3	24,2	—0,1
20 g/l Glucose	65,1	64,5	—0,6
50 mg/l Glycin	49,8	47,0	—2,8
50 mg/l Glutaminsäure	54,8	53,0	—1,8

Die polarographische Methode ist daher als die exaktere zur Bestimmung der freien schwefligen Säure anzusehen. Da man im Wein neben der „gebundenen" und der „freien" noch „labil oder koordinativ gebundene" schweflige Säure vorliegen hat, muß einmal geklärt werden, was in Zukunft unter der freien „schwefligen Säure" verstanden werden soll.

Arbeitsvorschriften

1. Bestimmung der gesamten schwefligen Säure

In den Destillierkolben (Abb. 3) gibt man 5 ml 85%ige Phosphorsäure und 50 ml dest. Wasser, in die Vorlage 10 ml Citronensäure-Phosphatpuffer p_H 3,4 und 40 ml dest. Wasser. Man erhitzt den Destillierkolben zum Sieden und läßt, wenn in der Vorlage keine Luftblasen mehr entweichen, 25 ml Wein in den Kolben tropfen. Den Tropftrichter spült man zweimal mit je 10 ml luftfreiem dest. Wasser nach. Wenn der Rückstand im Destillierkolben noch etwa 50 ml beträgt, bricht man die Destillation ab und spült den Kühler mit dest. Wasser aus. Man versetzt das

Destillat mit 1 ml 1%iger Stärkelösung und titriert mit 0,01 n Jodlösung bis zum Umschlag, setzt 1 g Natriumhydrogencarbonat zu und titriert weiter bis zur schwachen Blaufärbung, die 30 sec bestehen bleiben muß. Verbrauch: *a* ml.

Es ist erforderlich, täglich einen Blindversuch durchzuführen. Hierzu fügt man zu 10 ml Pufferlösung 100 ml dest. Wasser, 1 ml 1%ige Stärkelösung, 1 g Natriumhydrogencarbonat und titriert wie oben. Verbrauch: *b* ml.

Der Gehalt an gesamter schwefliger Säure berechnet sich dann wie folgt: mg/l $SO_2 = 12{,}8\ (a—b)$.

2. Bestimmung der freien schwefligen Säure

a) Modifizierte Ripper-Methode. In einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben versetzt man 25 ml Wein mit 10 ml n Salzsäure und 1 ml 1%iger Stärkelösung und titriert mit 0,01 n Jodlösung bis zur Blaufärbung, die 30 sec bestehen bleiben muß. Verbrauch: *a* ml.

Zur Bestimmung des Blindwertes gibt man in einen 250 ml fassenden Rundkolben 25 ml Wein und 10 ml n Salzsäure und verschließt

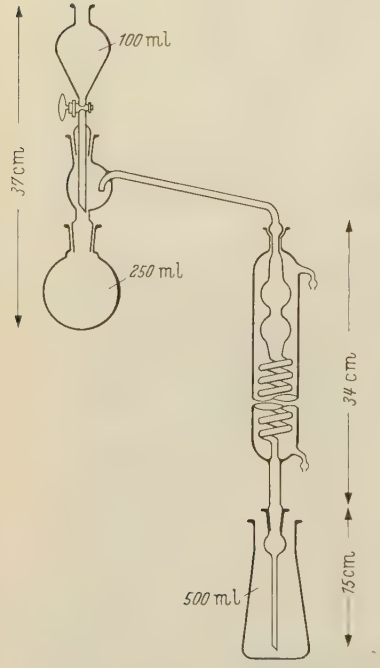


Abb. 3. Apparatur zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure

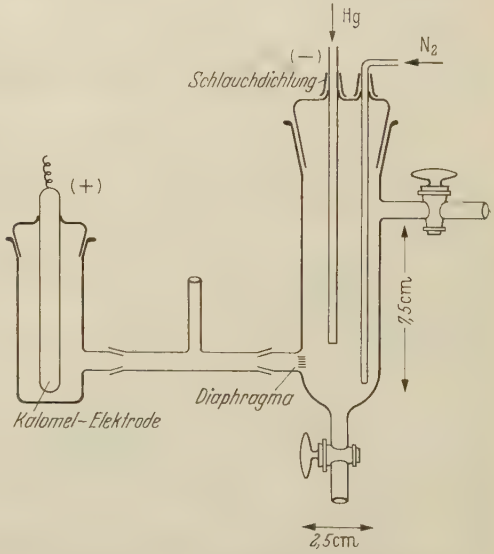


Abb. 4. Gefäß zur polarographischen Bestimmung von freier schwefliger Säure

mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt bis zum Kolbenboden eine Capillare, die mit einer Kohlensäureflasche verbunden ist, durch die andere ein gewinkeltes Rohr, das zur Wasserstrahlpumpe führt. Man saugt 15 min lang ab, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,01 n Jodlösung, bis die Blaufärbung 30 sec bestehen bleibt (*b* ml). Der Gehalt an freier schwefliger Säure berechnet sich dann zu 12,8 (*a*—*b*) mg/l.

b) Polarographische Methode. Das Polarographiergefäß (Abb. 4), etwa 30 ml fassend, ist mit einem Schliffstopfen mit zwei Öffnungen versehen; durch die eine Öffnung führt die Quecksilbertropfelektrode, durch die andere, ebenfalls luftdicht verschlossen, ein zur Capillare ausgezogenes Einleitungsrohr. Der seitlich angebrachte

Schliffhahn wird nach Vertreiben des Sauerstoffs geschlossen. Seitlich unten ist ein Diaphragma eingeschmolzen, durch welches das Polarographiergefäß mit der Kalomelelektrode in gesättigter Kaliumchloridlösung in Verbindung steht. Zur Entleerung des Gefäßes dient ein unten angeschmolzenes Rohr mit Schliffhahn.

Den zur Vertreibung des Sauerstoffs erforderlichen reinen Stickstoff erhält man, indem man doppelt gereinigten Stickstoff (lieferbar durch Ges. für Lindes Eismaschinen, Hannover-Herrenhausen) durch einen auf etwa 150°C elektrisch geheizten, mit BTS-Katalysator der BASF[23] gefüllten Kupferturm schickt. Zur Überwachung der Strömungsgeschwindigkeit läßt man den Stickstoff anschließend eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung passieren.

Alle Schlauchverbindungen bestehen aus diffusionsfestem Butylschlauch.

Man füllt das Polarographiergefäß, in einem Wasserbad auf 20°C temperiert, mit der Untersuchungslösung, leitet 15 min lang sauerstoffreien Stickstoff (200 Blasen/min) durch und polarographiert dann bei kathodisch polarisierter Quecksilbertropfelektrode von —0,3 bis —0,8 V. Der zu vermessende Diffusionsstrom ist der Konzentration an freier schwefliger Säure proportional und ist, unter Berücksichtigung des p_H-Wertes, an Hand der Eichkurve auszuwerten.

Zusammenfassung

Ein Vergleich der Methoden von Weinmann u. Deibner zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure zeigte, daß die letzte Methode zu exakteren Werten führt, vor allem dadurch bedingt, daß das überdestillierte Schwefeldioxyd in einer sauren gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Ein Nachteil der Methode ist, daß bei der Titration der Vorlage mit Jodlösung der p_H-Wert mehrfach geändert werden muß. Es gelang uns, diesen Mangel ohne Einbuße an Analysengenauigkeit dadurch zu beseitigen, daß wir als Auffanglösung ein Puffergemisch (p_H 3,5) benutzen und nicht in saurem, sondern in schwach alkalischem Milieu mit Jodlösung titrieren. In dieser Form kann das Verfahren zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure im Wein empfohlen werden.

Zur genauen Bestimmung der freien schwefligen Säure arbeiteten wir ein polarographisches Verfahren aus, bei dem im Gegensatz zur jodometrischen Methode die koordinativ gebundene schweflige Säure nicht miterfaßt wird. Der verhältnismäßig große apparative Aufwand bei der Polarographie spricht jedoch gegen die Anwendung dieses Verfahrens in der routinemäßigen Weinanalyse. Es wird deshalb eine vereinfachte, aber recht genaue jodometrische Methode zur Bestimmung der freien schwefligen Säure vorgestellt, die geeignet ist, Aufnahme in die neue „Allgemeine Verwaltungsvorschrift für die Untersuchung von Wein und ähnlichen alkoholischen Erzeugnissen sowie von Fruchtsäften*“ zu finden, die an die Stelle der alten Amtlichen Anweisung getreten ist.

* Allgemeine Verwaltungsvorschrift (Beilage zum Bundesanzeiger Nr. 86 vom 5. Mai 1960).

Literatur

[1] Deibner, L., u. P. Bernard: Industr. agric. alim. **70**, 1 (1953). — [2] Diemair, W., J. Koch u. D. Hess: Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forschung, im Druck. — [3] Gosman, B.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **2**, 185 (1930). — [4] Grant, W. M.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 345 (1947). — [5] Haas, B.: Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 154 (1882); vgl. diese Z. **21**, 428 (1882). — [6] von der Heide, C., u. F. Schmitthenner: Der Wein, Vieweg-Verlag Braunschweig 1922. — [7] Heyrovsky, J., I. Smoler u. J. Strastny: Vestnik ceskosl. Akad. Zemedelske **9**, 599 (1933). — [8] Ingram, M.: J. Soc. chem. Ind. **66**, 105 (1947). — [9] Jaulmes, P.: Analyse des Vins, 2e éd. revue 1951. — [10] Kielhöfer, E., u. H. Aumann: Mitt. Klosterneuburg A **7**, 287 (1957). — [11] Koch, J., u. G. Bretthauer: Wein und Rebe **1**, 1 (1950/51). — [12] Kolthoff, I. M., u. C. S. Miller: J. Amer. chem. Soc. **63**, 2818 (1941). — [13] Mathers, A.: J. Assoc. off. agric. Chemists **32**, 745 (1949). — [14] Monier-Williams, G. W.: Chem. Trade J. **81**, 106 (1927). — [15] Nury, S. F., D. H. Taylor u. J. E. Brekke: J. agric. Food Chem. **7**, 351 (1959). — [16] Paul, F.: Mitt. Klosterneuburg A **8**, 21 (1958). — [17] Reith, J. F., u. J. J. L. Willems: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 270 (1958); vgl. diese Z. **168**, 292 (1959). — [18] Rentschler, H.: Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau **59**, 368 (1950). — [19] Richter, J., u. L. Kny: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **106**, 337 (1957); vgl. diese Z. **162**, 146 (1958). — [20] Ripper, M.: zit. nach [6]. — [21] Rothenfusser, S.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **58**, 102 (1929). — [22] Salvarezza, M.: Ann. Chim. applicata **29**, 345 (1939). — [23] Schütze, M.: Angew. Chem. **70**, 697 (1958). — [24] Weinmann, W., u. L. Walther: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **87**, 49 (1944); vgl. diese Z. **129**, 191 (1949).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M., Georg Voigtstr. 16

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M. und dem Institut für Obst- und Gemüseverwertung Geisenheim/Rhg.

Die polarographische Bestimmung von l-Ascorbinsäure im Wein*

Von

W. Diemair, J. Koch und D. Hess**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 14. Juli 1960)

Das klassische Verfahren zur Bestimmung von Ascorbinsäure beruht auf der Titration mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol nach Tillmans[21]. Diese Methode mit all ihren Modifikationen[2,14,15] ist beim Wein infolge der störenden Wirkung der freien schwefligen Säure nicht anwendbar. Auch die Titration mit N-Bromsuccin-

* Für die Untersuchungen wurden Mittel des Bundesernährungs-Ministeriums zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

** Die Arbeit stellt einen Ausschnitt dar aus der Dissertation von D. Hess: Über den Einfluß von schwefliger Säure und l-Ascorbinsäure bei der Weinbereitung (Universität Frankfurt am Main 1960).

imid[16] ist aus dem gleichen Grund hierfür nicht brauchbar. Durch Zusatz von Aceton oder Formaldehyd, wie es von MAPSON[11] empfohlen wird, kann man den durch die freie schweflige Säure bedingten Fehler zwar verringern, jedoch nicht vollständig eliminieren. Die papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure[20] ist bei biologischem, insbesonders bei gefärbtem Material, prinzipiell unsicher[3].

Zur Bestimmung von Ascorbinsäure in Fruchtsäften empfehlen DAMASCHKE[2], CURTIS[1] und SITARAMAIAH[12] elektrometrische Methoden, PORRETTA[13] schlägt ein spektralphotometrisches Verfahren auf Grund der verschiedenen Absorptionswerte von Ascorbinsäurelösungen bei verschiedenen p_H-Werten vor. SCHMALL u. Mitarb.[18] kuppeln Ascorbinsäure mit diazotiertem 4-Methoxy-2-nitranilin und photometrieren die entstehende Färbung.

Zur Bestimmung von Ascorbinsäure im Wein führten MÜLLER u. KRETZDORN[12] die Methode von FUJITA u. EBIHARA[7] ein, wobei sie stets etwas zu hohe Werte erhielten. KIELHÖFER u. AUMANN[8] blockierten die störende freie schweflige Säure im Wein mit Acetaldehyd und bestimmten die Ascorbinsäure dann jodometrisch.

Nachdem die Polarographie immer breiteren Eingang in die moderne Analytik gefunden hat und zur Bestimmung von Ascorbinsäure mittels einer anodisch polarisierten Quecksilber-Tropfelektrode in der Pharmazie[6] und in biologischem Material[10,17] herangezogen wird, erschien diese Methode auch zur Ascorbinsäurebestimmung im Wein geeignet.

In dem normalen p_H-Bereich von Wein (p_H 3,0—3,5) bildet sich bei der anodischen Oxydation von Ascorbinsäure keine vermeßbare Stufe aus, da das Halbstufenpotential mit vergrößerter Acidität immer positivere Werte erreicht, so daß sich der Grenzstrom nicht mehr richtig ausbilden kann und die Stufe sehr flach in den Endstrom übergeht. Die in dem Verfahren von SCHARRER u. Mitarb.[17] angegebene Pufferung auf p_H 5,33 (zwei Teile Acetatpuffer p_H 5,33 auf einen Teil Pflanzenextrakt) ist jedoch geeignet, zu einer vermeßbaren Stufenbildung zu gelangen. Wir geben zur Erhöhung der Empfindlichkeit zu einem Teil Pufferlösung zwei Teile Wein. Der p_H-Wert bleibt dabei gewahrt. Kleinere Schwankungen im p_H-Wert stören übrigens nicht, denn bei p_H 5,33 und p_H 4,34 werden für gleiche Konzentrationen an Ascorbinsäure die gleichen Stufenhöhen gefunden.

Tabelle 1. *Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Dauer des Durchleitens von Stickstoff (200 Blasen/min, gezählt in einer vorgeschalteten Waschflasche)*

Konzentration der Ascorbinsäurelösung: 45 mg/l

Dauer in Minuten	Stufenhöhe in Zentimeter (Empfindlichkeit E = 1/20)
0	8,0
1	6,10
2,5	5,65
5	5,60
10	5,60

Wesentlich ist, worauf auch SCHARRER schon hingewiesen hat, die völlige Vertreibung des gelösten Sauerstoffs aus der Untersuchungslösung durch Einleiten von Stickstoff. Wie Tab. 1 zeigt, genügen hierfür 5 min.

Es muß dafür Sorge getragen werden, daß die Ascorbinsäure durch Zusatz von Natriumoxalat vor der Oxydation geschützt wird. Andernfalls sind beim Vertreiben des Sauerstoffs mit Stickstoff erhebliche Verluste zu beobachten (Tab. 2).

Freie schweflige Säure stört die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure, da sie im gleichen Spannungsbereich wie Ascorbinsäure oxydiert wird und ihre Stufe daher die von der Ascorbinsäure abhängige Stufe überlagert. Es ist jedoch möglich, die freie schweflige Säure durch Zusatz einer ausreichenden Menge von Acetaldehyd, die ihrerseits in dem fraglichen Spannungsbereich nicht oxydiert wird, quantitativ abzubinden. Die Ausbildung einer Stufe konnte danach nicht mehr beobachtet werden.

Tabelle 2. *Veränderungen des Ascorbinsäuregehaltes bei 10 min langem Durchleiten von Stickstoff (200 Blasen/min) in Abwesenheit und in Gegenwart von Natriumoxalat*

Lösungsmittel	Ascorbinsäure in Milligramm/Liter	
	vor dem Einleiten von Stickstoff	nach
Acetatpuffer p_H 5,33	418	369
	439	382
Acetatpuffer p_H 5,33 + 1% Natriumoxalat	433	432
	458	460

Außer freier schwefliger Säure stören, was auch von Freude[6] bestätigt wird, Reduktone, die ein ähnliches Oxydationspotential aufweisen wie Ascorbinsäure. So ergab Reduktonsäure in dem fraglichen Spannungsbereich eine gut ausgebildete Stufe. Da in ascorbinsäurefreien Weinen jedoch keine Stufe gefunden werden konnte, ist anzunehmen, daß ausgebaute Weine keine Reduktone enthalten.

Tabelle 3. *Der Einfluß von Äthanol bei der titrimetrischen und polarographischen Bestimmung von Ascorbinsäure*

	Lösungsmittel	gefunden	
		titrimetrisch mg/l Ascorbinsäure	polarographisch Stufenhöhe in Zentimeter
1	Acetatpuffer p_H 5,33	60 (100%)	5,9 (100%)
2	10 Vol-%ig alkoholischer Acetatpuffer p_H 5,33	55 (92%)	4,8 (81,5%)

Bei der Aufstellung der Eichkurve muß schließlich berücksichtigt werden, daß Äthanol den Diffusionsstrom verkleinert. Da die Acidität der Ascorbinsäure nicht auf der Carboxylgruppe beruht, sondern auf der Endiolgruppierung[5], dürfte die Veresterung einer Enolgruppe durch Äthanol für den beobachteten Einfluß verantwortlich sein. Diese Veresterung macht sich bei der polarographischen Bestimmung noch deutlicher bemerkbar als bei der titrimetrischen (Tab. 3).

Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich bei jeder Veresterung ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt. Stört man dieses, indem man die ungebundene Ascorbinsäure titrimetrisch oxydiert, so wird ein Teil der gebundenen Ascorbinsäure wieder in Freiheit gesetzt. Anscheinend ist

die Geschwindigkeit der Entesterung nicht sehr groß, sonst müßte man schließlich die gesamte Ascorbinsäure wiederfinden. Bei der polarographischen Methode hingegen ist der Stoffumsatz derart gering, daß das Estergleichgewicht nicht oder nur unwesentlich beeinflußt wird.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren konnte in einer Modellösung* mit dem Extraktgehalt und der Ionenkonzentration von Wein vom pH 3,5 mit unterschiedlichem Ascorbinsäuregehalt eine Eichkurve aufgestellt werden (Abb. 1), die einen gradlinigen Verlauf zeigt. Zu ihrer Überprüfung in Wein wurden die Methode von MÜLLER[12] und eine jodometrische Methode herangezogen (Tab. 4).

Bei kleinen Ascorbinsäurekonzentrationen (bis 20 mg/l)

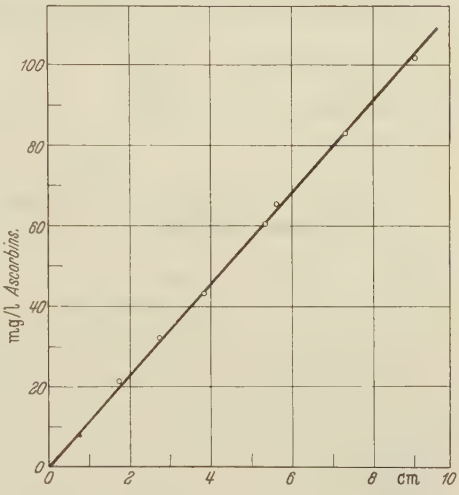


Abb. 1. Eichkurve zur polarographischen Bestimmung von l-Ascorbinsäure in Wein. Empfindlichkeit $E = 1/20$

Tabelle 4. *Vergleich der polarographischen mit der Müllerschen und einer jodometrischen Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure in Wein*

Wein Nr.	mg/l Ascorbinsäure, gefunden nach			Differenz mg/l	Wein Nr.	mg/l Ascorbinsäure, gefunden nach			Differenz mg/l
	MÜLLER	jodometrisch*	polarographisch			MÜLLER	jodometrisch*	polarographisch	
1	1,5	—	0	−1,5	8	45,2	40,6	41,0	−3,8
2	11,5	—	11,0	−0,5					bzw. +0,4
3	13,0	—	12,0	−1,0	9	54,1	—	49,0	−5,1
4	15,9	—	16,5	+0,6	10	72,0	—	67,5	−4,5
5	18,5	—	18,2	−0,3	11	—	21,2	20,5	−0,7
6	34,6	—	32,7	−1,9	12	—	35,3	34,5	−0,8
7	37,2	—	36,5	−0,7	13	—	51,9	50,0	−1,9
					14	—	68,9	68,0	−0,9

* Berechnet aus der Veränderung des jodometrisch ermittelten Blindwertes[4] nach dem Zusatz von Ascorbinsäure zu einem ursprünglich ascorbinsäurefreien Wein.

* Zusammensetzung des Modellweines: 9 g Weinsäure; 9 g Glycerin; 1 g Kaliumdihydrogenphosphat; 1 g Ammoniumsulfat; 0,5 g Natriumchlorid und 90 ml Äthanol werden zu 1 l gelöst, der pH-Wert wird mit n Natronlauge elektrometrisch auf 3,5 eingestellt.

besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den polarographischen und den nach Müller ermittelten Werten. Bei höheren Konzentrationen werden polarographisch bis zu 5 mg/l Ascorbinsäure weniger gefunden. Da jedoch die Methode nach Müller etwas zu hohe Werte liefert, dürften die polarographisch bestimmten Werte exakter sein. Das bestätigt auch der Vergleich mit dem jodometrischen Verfahren. Die Differenzen betragen hierbei nur 1—2 mg/l. Die polarographische Methode erscheint demnach zur Bestimmung von Ascorbinsäure im Wein geeignet.

Arbeitsweise

Pufferlösung p_H 5,33. 150 ml 2 n Essigsäure + 750 ml 2 n Natriumacetat + 100 ml 2%ige Acetaldehydlösung. Die Lösung wird mit Natriumoxalat bis zur Sättigung versetzt.

Verfahren. 15 ml der Pufferlösung werden in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben, aus dem man die Luft mit Kohlensäure verdrängt hat, mit 30 ml Wein aus der frisch entkorkten Flasche versetzt und auf 20° C temperiert.

Das Polarographiergefäß[4], in einem Wasserbad auf 20° C temperiert, wird mit der gepufferten Untersuchungslösung gefüllt und es wird 5 min lang sauerstofffreier Stickstoff (200 Blasen/min) durchgeleitet. Dann polarographiert man bei anodisch polarisierter Quecksilber-Tropfelektrode von −0,1 bis +0,25 V. Der zu vermessende Diffusionsstrom ist der Konzentration an Ascorbinsäure proportional und kann an Hand der Eichkurve ausgewertet werden.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung des Einflusses von Sauerstoff, freier schwefliger Säure und Äthanol wird eine geeignete Methode zur polarographischen Bestimmung von Ascorbinsäure in Wein angegeben.

Literatur

[1] Curtis, R. C.: Analyst **83**, 54 (1958); vgl. diese Z. **164**, 463 (1958). — [2] Damaschke, K.: Fruchtsaft-Industrie **3**, 184 (1958); vgl. diese Z. **168**, 80 (1959). — [3] Diemair, W., H. Janecke u. M. H. H. Ragab: diese Z. **152**, 36 (1956). — [4] Diemair, W., J. Koch u. D. Hess: diese Z. **178**, 321 (1960). — [5] Fieser, L. F., u. M. Fieser: Lehrb. d. Organischen Chemie. Chemie-Verl. Weinheim/Bergstr. 1954. — [6] Freude, F., u. N. Kaniss: Pharmazie **8**, 631 (1953); vgl. diese Z. **144**, 447 (1955). — [7] Fujita, A., u. T. Ebihara: Biochem. Z. **290**, 182 (1937); **300**, 136 (1939); vgl. diese Z. **110**, 233 (1937); **124**, 69 (1942). — [8] Kielhöfer, E., u. H. Aumann: Weinberg u. Keller **5**, 25 (1957). — [9] Koch, J., u. G. Bretthauer: Fruchtsaft-Industrie **2**, 60 (1957). — [10] Krauze, S., u. Z. Bozyk: Mitt. Lebensm.-unters. Hyg. (Bern) **50**, 228 (1959); vgl. diese Z. **175**, 128 (1960). — [11] Mapson, L. W.: Biochemic. J. **36**, 12 (1942); J. Soc. chem. Ind. **62**, 223 (1943). — [12] Müller, F. W., u. H. Kretzdorn: Dtsch. Weinztg. **37**, 314 (1955); Mitteilungsblatt Lebensm.-chem. gerichtl. Chem. **9**, 19 (1955). — [13] Porretta, A.: Ind. conserve **32**, 15 (1956). — [14] Robinson, W. B., u. E. Stotz: J. biol. Chemistry **160**, 217 (1945). — [15] Rootsi, N.: Acta agric. scand. **8**, 117 (1958); vgl. diese Z. **169**, 158 (1959). — [16] Schaller, A., u. G. Raffay: Fruchtsaft-Industrie **2**, 201 (1957); vgl. diese Z. **165**, 157 (1959). — [17] Scharrer, K., u. W. Werner: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **77**, 111 (1957); vgl. diese Z. **162**, 79 (1958). — [18] Schmall, W., C. W.

Pifer u. E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **25**, 1486 (1953); vgl. diese Z. **146**, 293 (1955). — [19] Sitaramaiah, G.: J. Indian chem. Soc. **34**, 147 (1957). — [20] Strohecker, R., W. Heimann u. F. Matt: diese Z. **145**, 401 (1955). — [21] Tillmanns, J.: Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **54**, 33 (1927); vgl. diese Z. **73**, 431 (1928).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a.M., Georg Voigtstraße 16

Department of Nuclear Engineering, Kansas State University, Manhattan, Kansas

Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent for Admixed Oxidizing Agents

By

S. Z. Mikhail and J. J. Stewart

With 10 Figures in the Text

(Received August 15, 1960)

The use of lower valency molybdenum as volumetric reducing agent has lately assumed noticeable importance. In investigating the applicability of quinquevalent molybdenum as volumetric reducing agent, Tourky, Farah, and El-Shamy[5] have shown that it was successfully applied for the determination of ferric, dichromate, vanadate, ceric, iodate and bromate, either alone or in mixtures of two and three together. Gapčenko[3] used trivalent molybdenum to reduce nitro and nitroso groups to amino compounds and extended this method to the determination of picric acid and cupferron.

Farah and Mikhail[1] found trivalent molybdenum to be a suitable volumetric reducing agent for the determination of ceric, dichromate, ferric and vanadate as well as bromate and iodate, titrations being carried in either hydrochloric or sulphuric acid media.

As far as we know the only trial to use trivalent molybdenum as a titrant for a mixture of two oxidizing agents was done by Marinette and Yutema[4] who used a combination of potassium permanganate and ceric sulphate in phosphoric acid media as oxidizing agents; however, serious discrepancies were lacking interpretation. It seemed desirable, therefore, to undertake a further study to investigate whether or not two or three oxidizing agents admixed could be determined consecutively in hydrochloric or sulphuric acid media with trivalent molybdenum.

Experimental

a) Preparation and Standardization of Mo^{III} Reducing Agent

Trivalent molybdenum solutions were prepared from ammonium molybdate by the Furman[2] method based on reduction through mercury in 9N hydrochloric acid. The molybdate solution was added to the reducing bottle containing 25 to

Table 1

Titration	Ion titrated	Predetermined end-point (from titration of single ion) ml Mo^{III}	First endpoint in admixture ml Mo^{III}	Second endpoint in admixture ml Mo^{III}	Titration of second ion (first endpoint to second) ml Mo^{III}	Maximum inflection mv/0.1 ml Mo^{III}	Percent error	Percent Error in total titration
$Ce(SO_4)_2$ + $FeCl_3$ in 0.4 N HCl, Hot	Ce^{IV}	11.28	10.95			167	− 2.8	
	Fe^{III}	10.10		21.20	10.25	65.0	+ 1.5	− 0.8
$K_2Cr_2O_7$ + $FeCl_3$ in 0.1 N HCl	$Cr_2O_7^{2-}$	8.15	8.30			7.4	+ 1.6	
	Fe^{III}	6.15		14.40	6.10	10.0	− 0.8	+ 0.7
$K_2Cr_2O_7$ + $FeCl_3$ in 2 N HCl	$Cr_2O_7^{2-}$	8.15	8.20			28.6	+ 0.6	
	Fe^{III}	6.15		14.30	6.10	9.3	− 0.8	nil
$K_2Cr_2O_7$ + $FeCl_3$ in 4 N HCl	$Cr_2O_7^{2-}$	8.15	8.15			20.0	nil	
	Fe^{III}	6.15		14.25	6.10	12.6	− 0.8	− 0.3
$K_2Cr_2O_7$ + $FeCl_3$ in 2 N H_2SO_4	$Cr_2O_7^{2-}$	8.15	8.25			21.0	+ 1.2	
	Fe^{III}	6.15		14.30	6.05	7.0	− 1.5	nil
NH_4VO_3 + $FeCl_3$ in 0.3 N HCl	VO_2^+	13.45	13.45			3.2	nil	
	Fe^{III}	10.10		23.40	9.95	21.0	− 1.5	− 0.6
NH_4VO_3 + $FeCl_3$ in 0.3 N HCl, Hot	VO_2^+	13.45	13.45			3.2	nil	
	Fe^{III}	10.10		23.55	10.10	72.1	nil	nil
NH_4VO_3 + $FeCl_3$ in 9 N HCl, Hot	VO_2^+	13.45	13.05			28.5	− 3.0	
	Fe^{III}	10.10		None	None	—	—	—
$Ce(SO_4)_2$ + $K_2Cr_2O_7$ in 0.1 N HCl, Hot	Ce^{IV}	7.80	7.55			79.0	− 4.7	
	$Cr_2O_7^{2-}$	7.45		15.90	8.35	62.9	+ 11.5	+ 4.2
$Ce(SO_4)_2$ + $K_2Cr_2O_7$ in 2 N H_2SO_4, Hot	Ce^{IV}	7.80	7.80			99.7	nil	
	$Cr_2O_7^{2-}$	7.45		16.00	8.20	69.3	+ 10.1	+ 4.9
$Ce(SO_4)_2$ + NH_4VO_3 in 0.1 N HCl, Hot	Ce^{IV}	11.28	11.75			40.0	+ 4.2	
	VO_2^+	13.45		26.95	15.20	49.5	+ 13.0	+ 8.9
NH_4VO_3 + $K_2Cr_2O_7$ in 0.1 N HCl	VO_2^+	13.45	13.45			5.1	nil	
	$Cr_2O_7^{2-}$	11.29		23.50	10.05	20.0	− 11.0	− 5.0
NH_4VO_3 + $K_2Cr_2O_7$ in 9 N HCl, Hot	VO_2^+	13.45	13.75			52.1	+ 2.2	
	$Cr_2O_7^{2-}$	11.29		None	None	—	—	—

Table 2

Titration	Ion titrated	Predetermined end-point (from titration of a single ion) ml Mo^{III}	First end-point	Second end-point	Titration of second ion (first end-point to second) ml Mo^{III}	Third end-point ml Mo^{III}	Titration of third ion (second end-point to third) ml Mo^{III}	Maximum inflection mv/0.1 ml Mo^{III}	Percent error	Percent error in total titration
$Ce(SO_4)_2 + K_2Cr_2O_7 + FeCl_3$	Ce^{IV}	11.28	10.20					106.3	− 9.6	
in 0.4 N HCl, Hot	$Cr_2O_7^{2-}$	11.29		23.60	12.40			7.0	+ 9.8	+ 4.6
	Fe^{III}	10.10				34.60	11.00	18.3	+ 8.9	+ 5.9
$Ce(SO_4)_2 + NH_4VO_3 + FeCl_3$	Ce^{IV}	11.28	10.10					34.2	− 10.5	
in 0.4 N HCl, Hot	VO_2^+	13.45		24.90	14.80			5.0	+ 10.0	+ 0.7
	Fe^{III}	10.10				36.20	11.30	19.7	+ 11.9	+ 2.8
$NH_4VO_3 + K_2Cr_2O_7 + FeCl_3$	VO_2^+	13.45	None					—	—	
in 0.4 N HCl	$Cr_2O_7^{2-}$	11.29		None	None			—	—	—
	Fe^{III}	10.10				38.30	—	27.4	—	+ 9.9
$NH_4VO_3 + K_2Cr_2O_7 + FeCl_3$	VO_2^+	13.45	14.50					26.1	+ 7.8	
in 9 N HCl, Hot	$Cr_2O_7^{2-}$	11.29		None	None			—	—	—
	Fe^{III}	10.10				None	None	—	—	—
$Ce(SO_4)_2 + NH_4VO_3$	Ce^{IV}	7.80	9.20					50.4	+ 18.0	
$+ K_2Cr_2O_7$	VO_2^+	11.85		None	None			—	—	—
in 0.1 N HCl, Hot	$Cr_2O_7^{2-}$	7.45				30.3	—	45.9	—	+ 11.8
$Ce(SO_4)_2 + NH_4VO_3$	Ce^{IV}	7.80	None					—	—	
$+ K_2Cr_2O_7$ in 9 N HCl,	VO_2^+	11.85		15.5	—			15.2	—	− 21.1
Hot	$Cr_2O_7^{2-}$	7.45				None	None	—	—	—

30 ml of mercury. Enough concentrated hydrochloric acid was added to bring the solution to 9 N in acid. The sample was then agitated by machine for 20—30 minutes. The reduction was considered complete when the bright salmon-pink color, characteristic of Mo^{III} could be observed. The sample was then agitated for ten extra minutes to make sure that the reduction was quantitative. The reduced sample was then filtered, and the residue mercury was washed in dilute hydrochloric acid and retained for further reductions.

The prepared Mo^{III} solution was standardized immediately with ceric sulfate. The standardization titration was made with either Ce^{IV} or Mo^{III} in the burette; however, the conditions for these two methods were somewhat different. When Ce^{IV} was the titrant, the titration was made at room temperature in 4 N hydrochloric acid. Using Mo^{III} as the titrant, the titration was made just below boiling (80° C) in 2 N H_2SO_4[1]. Both methods gave the same results. All titrations were made in carbon dioxide atmosphere.

b) Preparation of Other Solutions

Ceric Sulfate. Approximately decinormal ceric sulfate was prepared by heating the calculated quantity of analytically pure ceric sulfate in concentrated sulfuric acid until dissolution, leaving to cool, and diluting to volume. The ceric solution was then standardized against a standard sample of sodium oxalate certified by the United States Bureau of Standards.

Ferric Chloride. Solutions of ferric chloride were prepared by dissolving the appropriate amount of analytically pure ferric chloride in dilute hydrochloric acid and diluting to volume.

Potassium Dichromate. Dichromate solutions were prepared by dissolving the appropriate amount of analytically pure potassium dichromate in the required volume of distilled water.

Ammonium Vanadate. Vanadate solutions were prepared by heating the required quantity of pure ammonium vanadate in sulfuric acid until dissolution, leaving to cool, and diluting to volume.

c) The Titration Apparatus

The titrations were always conducted potentiometrically using as the standard half-cell a calomel electrode. The titration vessel was a 200 ml beaker which contained the undetermined solution. The solution was stirred with a variable speed stirrer, and a variable temperature hot plate was used for heating. The anode was a platinum-wire submerged in the solution. A high-precision Model K_3 Leeds-Northrup potentiometer capable of determining the voltage to within ± 0.0001 volt was used in conjunction with a sensitive galvanometer for measuring the E.M.F. A certified 25 ml burette furnished by the United States Bureau of Standards was used for the titrant.

Discussion and Results

The results of this investigation are presented in Table 1 and 2, and Fig. 1—10. Ceric, dichromate, vanadate, and ferric ion admixtures were used. The theoretical end-points were determined by titrations of the single ions in appropriate media. This method was shown by Farah and Mikhail[1] to be quite accurate. It was found that admixtures of two different ions could be accurately determined in some cases. However, admixtures of three ions resulted in inaccurate determinations. Best results were obtained when the Mo^{III} solution was fresh. For this reason fresh solutions were prepared periodically.

I. Admixtures of Two Ions

For most of the combinations, the admixtures could be determined within an accuracy of 1 or 2%. Complete information for these titrations is given in Table 1.

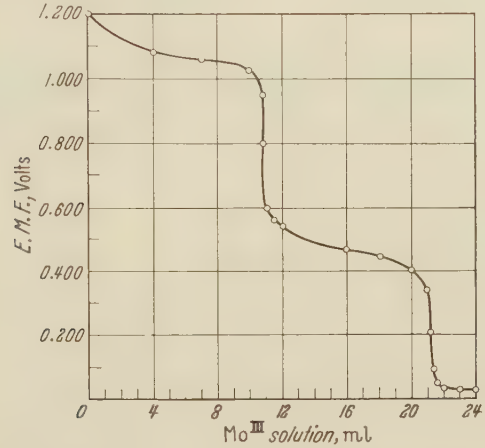


Fig. 1. Titration of the ceric-ferric mixture in 0.4 N hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

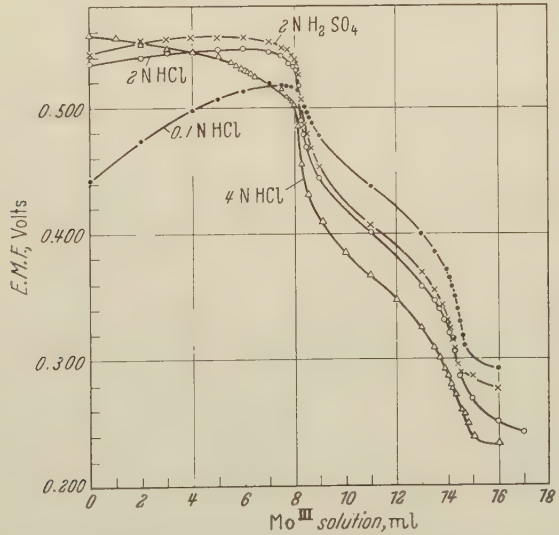


Fig. 2. Titration of the dichromate-ferric mixture in hydrochloric and sulphuric acid media by Mo^{III} solution

Ceric-Ferric System (Fig. 1). It was found that the ceric-ferric system could be determined in approximately 0.4 N HCl with the temperature just below boiling (about 85° C). Fairly sharp end points were obtained

with an error of -2.8% for the first end-point corresponding to the ceric reduction, and an error of 1.5% for the ferric reduction. The overall error however, was only -0.8%. The titration was also attempted in hydrochloric acid media of both higher and lower normalities and in 2 N H_2SO_4. All of these cases resulted in erratic behavior and were unsuccessful.

Dichromate-Ferric System (Fig. 2). End-points for this system were not as pronounced as for the ceric-ferric system; however, the determinations were more accurate. It was found that this admixture could be accurately

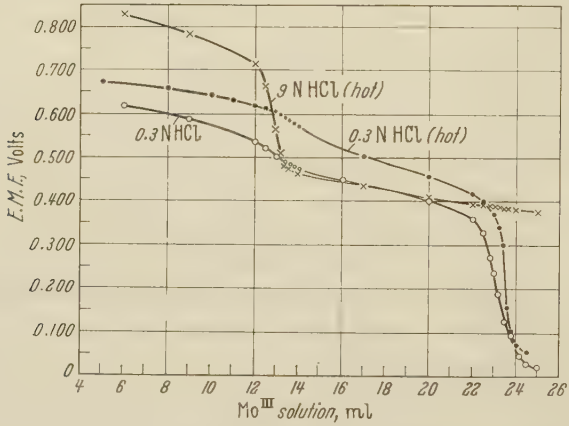


Fig. 3. Titration of the vanadate-ferric mixture in hydrochloric acid media by Mo^{III} solution

determined in 0.1 N HCl, 2 N HCl, 4 N HCl, and 2 N H_2SO_4. The greatest error was 1.6%, while the least was nil. Five of the eight end-points were less than 1% in error. Errors in the overall titrations were even smaller as can be seen in Table 1.

Vanadate-Ferric System (Fig. 3). The components of this system were determined accurately in approximately 0.3 N HCl medium. The best endpoints, with practically no error at all, were obtained when the titration was carried out just below boiling. However, the vanadate end-point was not very sharp, the maximum inflection being 3.2 mv./0.1 ml Mo^{III}. Comparison of these results with those obtained by Tourky, Farah, and El-Shamy[5] reveals the fact that trivalent molybdenum is more successful than quinquevalent molybdenum in titrating this particular system. A better vanadate end-point was obtained by increasing the normality of the medium to 9 N; however, no ferric end-point was obtained in this case, and the error was increased to -3.0%.

Ceric-Dichromate System (Fig. 4). Titration of the ceric-dichromate system resulted in relatively sharp end-points. In 2 N H_2SO_4, the first

end-point coincided exactly with the end of ceric reduction. However, all of the other cases resulted in errors of at least 4.7%. Errors in the overall titrations were from 4 to 5%. Titration of this system with quinquevalent

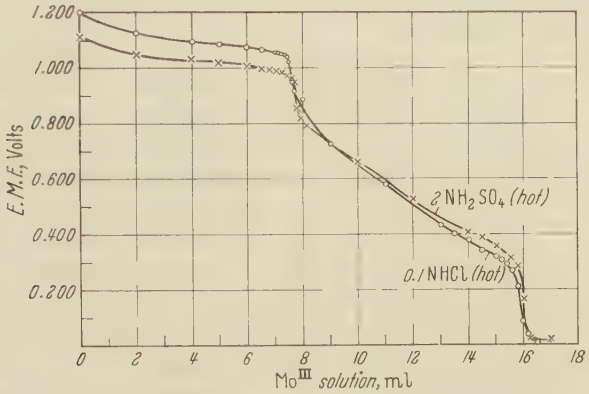


Fig. 4. Titration of the ceric-dichromate mixture in hydrochloric and sulphuric acid media by Mo^{III} solution

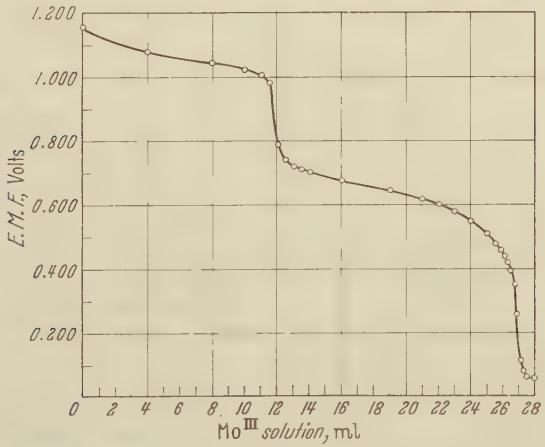


Fig. 5. Titration of the ceric-vanadate mixture in 0.1 N hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

molybdenum has been met with similar difficulties, which were attributed to the nearness of the ceric/cerous and dichromate/chromic oxidation-reduction potentials[5].

Ceric-Vanadate System (Fig. 5). Fig. 5 shows the titration curve of this system in 0.1 N HCl. The end-points were remarkably sharp but deviated from their correct positions. Results obtained were always higher than their corresponding calculated values. Quinquevalent molybdenum, on the other hand, was very successful with this system[5].

Vanadate-Dichromate System (Fig. 6). Attempts to titrate this mixture in 0.1 N HCl gave curves similar to that shown in Fig. 6. The end-points were not very sharp, with maximum inflections of 5.1 and 20.0 mv/0.1 ml Mo^{III} for the vanadate and dichromate reductions, respectively. The vanadate end-point was accurate but the dichromate reduction was in error -11%. The titration was also carried out in 9 N HCl in hopes of obtaining a sharper vanadate end-point. This resulted in a relatively sharp vanadate end-point with an error of $+2.2\%$; however, the dichromate end-point disappeared.

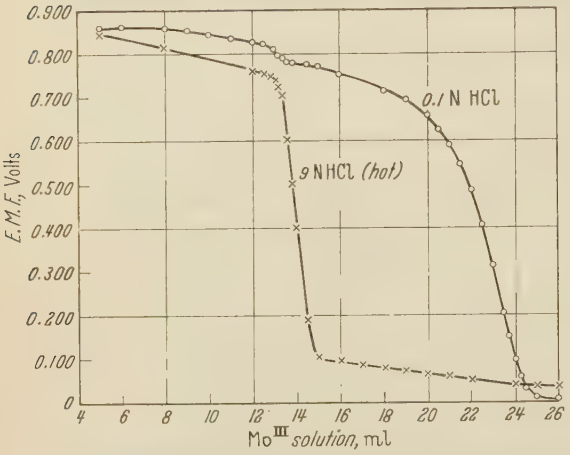


Fig. 6. Titration of the vanadate-dichromate mixture in hydrochloric acid media by Mo^{III} solution

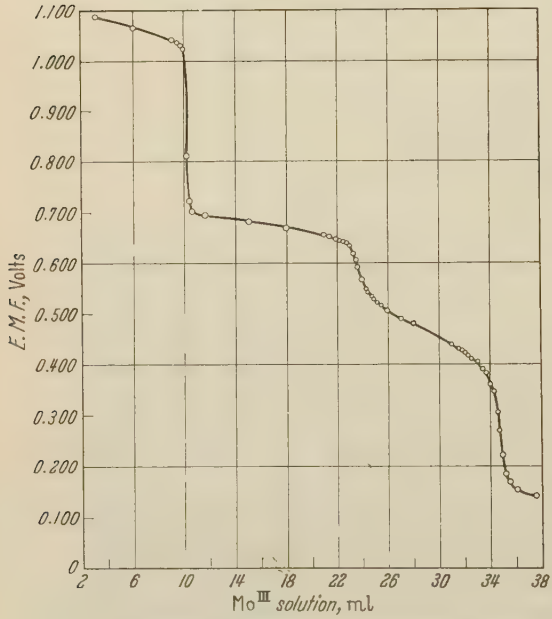


Fig. 7. Titration of the ceric-dichromate-ferric mixture in 0.4 N hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

II. Admixtures of Three Ions

Titrations of mixtures of three ions resulted in inaccurate determinations. In most cases the errors were near 10%. Some of the titrations yielded three fairly sharp end-points, while others showed no more than one.

Ceric-Dichromate-Ferric Systems (Fig. 7). Three end-points with maximum inflections of 106.3, 7.0, and 8.3 mv/0.1 ml Mo^{III} were obtained for the ceric, dichromate, and ferric reductions, respectively. The errors were about 9% for each of the three end-points. However, the overall errors for the dichromate and ferric reductions were only 4.6 and 5.9, respectively.

Although the determinations were not accurate, at least a close estimation of these three ions in the presence of one another could be performed with Mo^{III}.

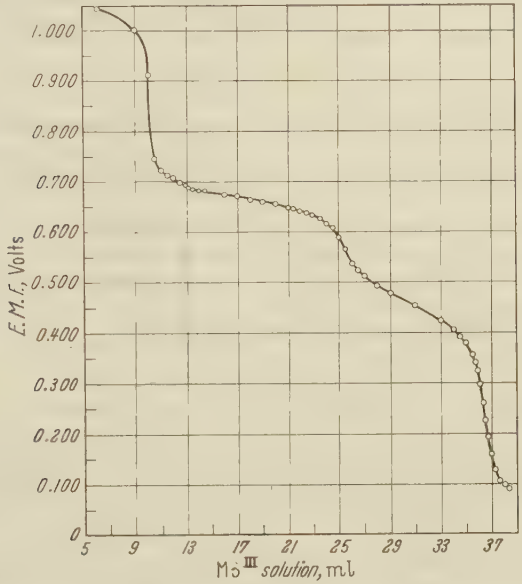


Fig. 8. Titration of the ceric-vanadate-ferric mixture in 0.4 N hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

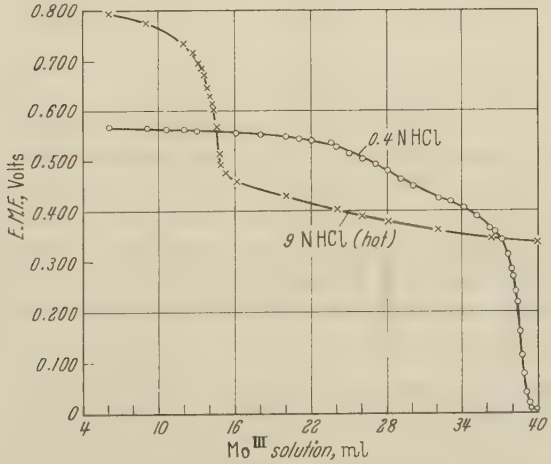


Fig. 9. Titration of the vanadate-dichromate-ferric mixture in hydrochloric acid media by Mo^{III} solution

Ceric-Vanadate—Ferric System (Fig. 8). The titration of this system in approximately 0.4 N HCl yielded much the same results as the

ceric-dichromate—ferric system. The complete results are presented in Table 2.

Vanadate-Dichromate—Ferric System (Fig. 9). The vanadate and dichromate end-points were not obtained in 0.4 N HCl. The ferric reduction was apparent; however, it was 9.9% in error. The titration was also carried out in 9 N HCl. In this case, only the vanadate end-point was obtained, the error being 7.8%. The fact that the dichromate reduction was not detected in either case indicates that Mo^{III} would not be suitable for a quantitative determination of dichromate in the presence of vanadate and ferric ions.

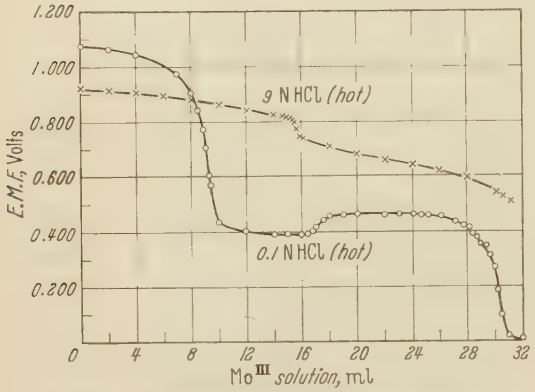


Fig. 10. Titration of the ceric-vanadate-dichromate mixture in hydrochloric acid media by Mo^{III} solution

Ceric-Vanadate—Dichromate System (Fig. 10). Ceric and dichromate end-points were obtained in 0.1 N HCl with the titration made just below boiling. These end-points were quite inaccurate. The vanadate end-point was obtained in 9 N HCl; however, it was also in error. It would appear that satisfactory determination of these ions in the presence of one another could not be achieved with trivalent molybdenum.

Summary

The aim of this study was to test the applicability of trivalent molybdenum as a volumetric reducing agent for mixtures of two and three oxidizing agents. The oxidizing agents used were ceric, vanadate dichromate and ferric solutions. All possible combinations of two and three ions were attempted. With the exception of a few cases, successful results were obtained with mixtures of two ions. Accurate determinations with three ions admixed could not be achieved; however, a close estimation was possible in some cases.

Acknowledgment. Publication of this report has been made possible through the support of Kansas State Universitys Engineering Experiment Station.

References

[1] Farah, M. Y., and S. Z. Mikhail: Z. analyt. Chem. **166**, 24 (1959). — [2] Furman, N. H., and W. M. Murray: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); cf. Z analyt. Chem. **111**, 419 (1937/38). — [3] Gapčenko, M. V.: Zavodskaja Laborat. **10**·

245 (1941). — [4] Marinette, M., and L. F. Yutema: Trans. Illinois State Acad. Sci. **34**, 2, 119 (1941). — [5] Tourky, A. R., M. Y. Farah and H. K. El-Shamy: Analyst **73**, 258, 262, 266 (1948).

S. Z. Mikhail, Associate Professor, Kansas State University, Manhattan, Kansas (USA)

Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (U.A.R.)

Solochrome Violet R.S. as a New Colorimetric Reagent

Part II*

The Microdetermination of Vanadium

By

H. Khalifa and S. W. Bishara

With 5 Figures in the Text

(Received August 26, 1960)

Fast Grey R.A. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzene-5-sulphonic acid) among a number of solochrome dyes has approximately the same structural formula as two other solochrome dyes namely solochrome violet R.S. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxybenzene-5-sulphonic acid) and solochrome black P.V. (1-azoparahydroxynaphthyl-2-hydroxybenzene-5-sulphonic acid).

The fact that Fast Grey R.A. has proved to be a suitable colorimetric reagent for the microdetermination of vanadium[4], molybdenum[5], zirconium[6], bismuth[3] and copper[2] created the interest for testing the behaviour of solochrome violet R.S. towards chelation with a number of metal ions with the object of investigating the properties of this dye as a colorimetric reagent and comparing them with those of Fast Grey R.A., in order to trace the influence of the presence or absence of the nitro group in both compounds. The results of the preliminary experiments led to the conclusion that the present dye holds a good promise as a new colorimetric reagent for the microdetermination of vanadium and molybdenum and consequently, it was the aim of this investigation to study the behaviour of the vanadium-dye complex for the above purpose.

The present method has some advantages in comparison with others; namely the quantitative estimation of 0.05 ppm (and hence the high sensitivity), the use of a Universal Coleman spectrophotometer for determining low vanadium concentrations in the range of 0.05 to 6 ppm, the rapid and simple procedure, and the high specifity of the reagent.

---

* Part I: See Z. analyt. Chem. **178**, 184 (1960).

Experimental

All the chemicals used in this investigation were of the highest purity. The water used was always twice distilled.

Solutions. The vanadium solution was prepared by dissolving 0.2296 g of the A.R. ammonium vanadate in one litre of water. The solution was standardized following the recommended procedures by Sandell[7] and Snell[8] and both gave concordant results with the calculated amount. Further dilutions were prepared from this stock solution. Solutions of the interfering cations containing 10 to 100 fold the vanadium content were prepared either by dilution from 0.02 M nitrate solutions or by dissolving the calculated amounts of the solid compounds in the appropriate volumes of water.

Reagent Solution. 0.05 or 0.1 g of the dye is dissolved in 100 ml of water.

Effect of p_H. Since solochrome violet R.S. is a sulphonic acid azodye, i.e. a weak acid, its orange red aqueous solution is easily converted to a faint orange solution in a fairly acid medium. By developing the violet color of the vanadium-solochrome violet compound in different acidities using acidic buffer solutions or 0.1 M nitric, hydrochloric or sulphuric acid solutions, it was concluded that the best color is developed in 10 ml of nitric acid per 25 ml.

Effect of Alcohol and Acetone. By developing the colored vanadium-solochrome violet compound in solutions made 30 per cent in respect to ethyl alcohol or acetone it was concluded that both solvents are without influence on the developed color.

Selection of the Suitable Wave Length. On measuring the absorbance of a blank and of a colored solution containing 25 μg vanadium per 25 ml against pure water and against each other (difference curve) with a Universal Coleman spectrophotometer model 14 at the different wave lengths within the range of 400—700 nm, a peak was observed in the latter curve (Fig. 1) corresponding to a maximum absorbance at a wave length of 580 nm in comparison with that of 560 nm exhibiting the maximum absorbance of a East Grey-vanadium complex of the same concentration. On the other hand, the solutions containing each 1 ppm of vanadium exhibited the minimum transmittancy of 63% in presence of solochrome violet and 55.5% in presence of Fast Grey, indicating that the nitro group in Fast Grey has a remarkable influence on the depth of the color of the vanadium Fast Grey complex.

Molecular Structure of the Vanadium-Solochrome Violet Compound. Solochrome violet is an azo-dye with the constitutional formula $C_{16}H_{11}O_5N_2S$. In order to investigate the molecular structure of its compound with vanadium, measurements were carried out with a Universal Coleman spectrophotometer and cuvettes of 13.06 optical thickness at a wave length of 580 nm, using 50 μg cation per 25 ml. The sequence of addition followed was 50 μg vanadium + 10 ml 0.1 M nitric acid + 1 ml 10% hydroxylamine-hydrochloride solution + increasing volumes of freshly

prepared 0.05% reagent solution + water up to 25 ml. Pure water was used as the blank.

From Fig. 2 it is apparent that the amount of the dye required to react quantitatively with 50 μg vanadium per 25 ml is $\sim$ 3.33 ml which corresponds to a Mol. Wt. of 339.4 on the basis that the dye is monobasic which is the case. This value is in fair agreement with the exact Mol. Wt. of the dye amounting to 343.34 indicating

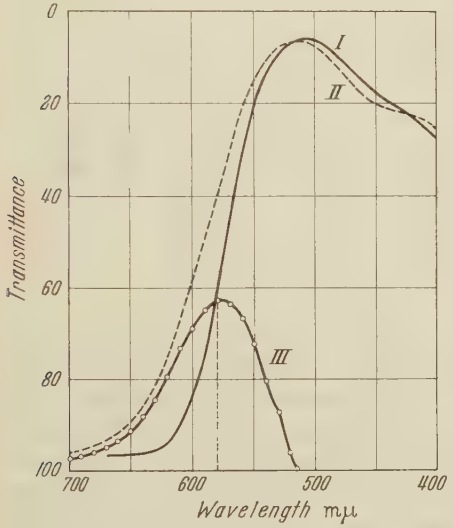


Fig. 1

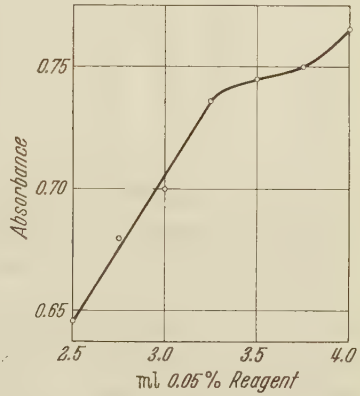


Fig. 2

Fig. 1. Relation of transmittance to wavelength. *I* 1.5 ml 0.05% reagent + 10 ml 0.1 M HNO_3 + 1 ml 10% hydroxylamine hydrochloride solu. + water up to 25 ml; *II* 1.5 ml 0.05% reagent + 10 ml 0.1 M HNO_3 + 25 μg V + 1 ml 10% hydroxylaminehydrochloride solu. + water up to 25 ml; *III* difference curve

Fig. 2. Variation of absorbance with concentration of reagent

that the molecular structure of the vanadium-solochrome violet compound is in the ratio of one mole of vanadium to five moles of the reagent.

Sensitivity and Sequence of Addition. Sensitivity of the method was tested by measurements with an Evelyn photoelectric colorimeter at a wave length of 600 nm or a Coleman spectrophotometer model 14 at a wave length of 580 nm. It was easily possible to determine 0.05 ppm of vanadium and hence the high sensitivity of the present method. In order to test the influence of a variation of the sequence of addition of the constituents in presence of which the colored vanadium compound is developed, measurements were carried out with the Coleman instrument which led to the conclusion that the same color is produced whether the sequence is V + acid + reagent, V + reagent + acid or acid + reagent + V, noting that the variation of hydroxylamine-hydrochloride addition has no remarkable influence.

Effect of Time. By measuring the absorbancy of a number of solutions involving 10 to 60 μg V per 25 ml, 25, 50, 60, 80, 100 and 150 minutes after addition of the reagent, the results in Table 1 were obtained. The blank used contained 5 ml 0.05% reagent + 10 ml 0.1 M nitric acid + 1 ml 10% hydroxylamine hydrochloride + water up to 25 ml. The solutions contained the same gradients + 10 to 60 μgV.

Table 1

μg V per 25 ml	25 min E	50 min E	60 min E	80 min E	100 min E	150 min E
10	0.049	0.071	0.081	0.081	0.073	0.058
20	0.108	0.140	0.151	0.153	0.146	0.125
30	0.161	0.196	0.208	0.208	0.201	0.177
40	0.213	0.258	0.272	0.272	0.269	0.248
50	0.268	0.314	0.335	0.335	0.332	0.314
60	0.335	0.385	0.398	0.401	0.401	0.380

These data indicate that the colored vanadium-solochrome violet compound is completely developed within 60 minutes, and further that it is stable for a period of 30 minutes in comparison with several hours in the case of Fast Grey-vanadium compound which was developed within half an hour after addition of the reagent. The pronounced stability of the vanadium-Fast Grey compound in comparison with that of solochrome violet may be attributed to the presence of the nitro group in the former and its absence in the latter.

Influence of Temperature. A remarkable feature of the solochrome violet compound is that its color is completely developed 30 minutes after addition of the reagent, was its solution kept in a refrigerator just after preparation, in comparison with 60 minutes at 25° C. The data in Table 2 indicate that it is safe to carry out measurements at a constant temperature within the range of 5 to 25°C .

Table 2

μg V per 25 ml	5° C		15° C		25° C	
	T	E	T	E	T	E
15	73.00	0.1367	73.50	0.1337	74.00	0.1308
30	59.00	0.2291	59.00	0.2291	59.50	0.2255
45	43.75	0.3590	45.00	0.3470	46.25	0.3350

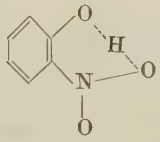
Influence of Foreign Ions. This was studied both by preliminary experiments carried out in test tubes each containing an identical concentration of the vanadium-dye compound to which different cations were added in solution of known acidity and content or as solid containing 10—100 fold the amount of vanadium; or systematically by measuring

the transmittancy of solutions containing 20 μg V + 200—2000 μg of a variety of cations per 25 ml. The former experiments led to the conclusion that cations of Mg, Ba, Cd, NH_4, Co, Hg^{II}, Pb, Y, La, Ce, Cr^{III}, Al, Ni and anions of Cl, SO_4 and NO_3 in at least ten fold the amount of vanadium do not interfere with its determination. Among the interfering elements are to be mentioned cations of Fe^{III}, Cu, Mo and the acetate anion. The results of the systematic study are listed in Table 3.

Table 3

Solution (cations added to 20 μg V)	T-%		Solution (cations added to 20 μg V)	T-%	
	10 fold	100 fold		10 fold	100 fold
	71.00	71.00	Ni	72.00	71.00
Mg	72.00	73.60	Co	72.00	72.00
La	71.50	72.00	Cu	78.00	80.00
Mo	36.00	35.50	Ba	71.50	71.00
Fe	83.00	72.00	Cr	72.50	87.00
Cd	72.20	72.50	Pb	69.00	70.75
Al	72.00	71.00	Bi	66.00	60.80
Y	72.00	72.00	Tl	69.00	68.40
Hg	70.00	70.00	W	59.20	52.50
Ce	70.00	76.80	Th	69.50	70.00

These data confirm the previous conclusion that the cations of Fe^{III}, Mo and Cu interfere with the determination of vanadium, and further that the cations of Bi and W should not be present in comparatively considerable amounts. A striking feature is that copper which interferes seriously with the determination of vanadium with Fast Grey and forms with it a pronouncedly stable violet colored chelate, increasing the intensity of the color, has conversely the influence of decreasing the intensity of the color of vanadium-solochrome violet solution. This pronounced contrast in behaviour of the two above dyes towards copper is attributed to the fact that the ortho-nitro phenolic group in Fast Grey is a more powerful center of chelation with a metal ion than the corresponding phenolic group in solochrome violet, since the spatial arrangement of the atoms of the former is favourable for the development of an intramolecular hydrogen bridge[1]:



Such rings with hydrogen bridges may be placed alongside the internally complex metallic compounds with the metal replaced by hydrogen and hence the compounds containing such bridges are to be considered as belonging to the chelate compounds.

This interpretation is in harmony with our investigations that the vanadium-Fast Grey is more stable than the vanadium-solochrome violet compound.

Trials to eliminate the interference due to ferric iron by addition of few drops of 0.1% of ascorbic acid solution led to the disappearance of the yellowish-brown color produced by iron but the purple color of the vanadium-solochrome violet solution is not restored, the color being faint reddish orange approximately the same as that of the blank. The fact that we could eliminate the interference due to ferric iron with appreciable success in the various determinations with Fast Grey using ascorbic acid, indicates that, contrary to the ortho-nitro phenolic group in Fast Grey the phenolic group of solochrome violet cannot chelate with vanadium in the lower valency state in the presence of ascorbic acid.

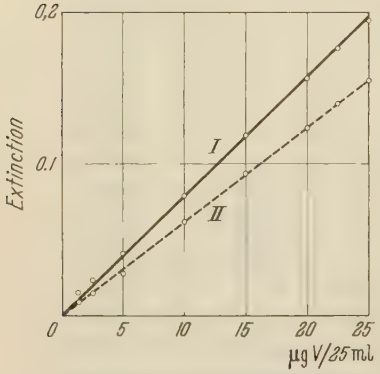


Fig. 3. Variation of extinction with concentration. *I* Coleman spectrophotometer; *II* Evelyn photoelectric colorimeter

The interference due to copper can be eliminated appreciably by the use of few drops of 1 M KCN solution, whereas that due to Mo could not be eleminated by the use of ammonium thiocyanate.

Obeyance of Beer's Law. Three sets of measurements were carried out, the first involving measurements both with the Evelyn photometer and the Coleman spectrophotometer using pure vanadium solutions containing 1.25—25 µg per 25 ml, the second involving measurements with the Coleman instrument using pure vanadium solutions containing 10—100 µg per 25 ml under the same above conditions, and the third involving measurements with solutions containing 25—150 µg per 25 ml.

The three sets of measurements exhibited a variation of extinction with concentration which conforms satisfactorily with Beer's law within the ranges of 0.05 to 1, 0.4 to 4 and 1 to 6 ppm. Results are graphically represented by the curves Fig. 3 to 5.

It is remarkable that beyond 6 ppm, more than 5 ml 0.1% dye solution causes precipitation and the conditions are not favourable for working with higher concentrations.

For the sake of comparison between the influence of ascorbic acid on the color of solochrome violet and Fast Grey-vanadium compounds, we carried out experiments which led to the conclusion that solutions of the former made 0.004 M in respect of ascorbic acid on the cold or after immersion in boiling water, immediately lost their purple

color developed at $p_H \sim 2$, in the presence of hydroxylamine-hydrochloride, whereas those of the latter manifested a pronounced increase in the intensity of their violet color developed under the same conditions.

Furthermore we found that ascorbic acid reduces vanadium in a $1.996 \cdot 10^{-3}$ M solution (100 μg per ml) to a lower valency state, the faint yellow color of the solution changing to light bluish green) whereas in the presence of hydroxylamine the same vanadium solution exhibited no color change. Such experiments show that vanadium in its lower valency

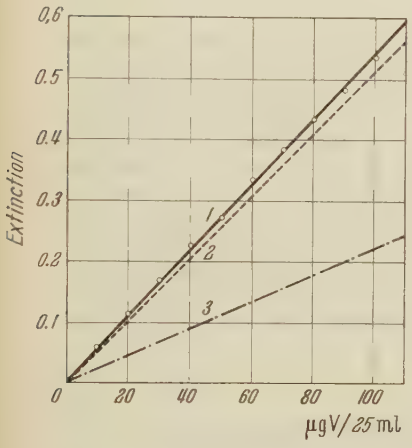


Fig. 4

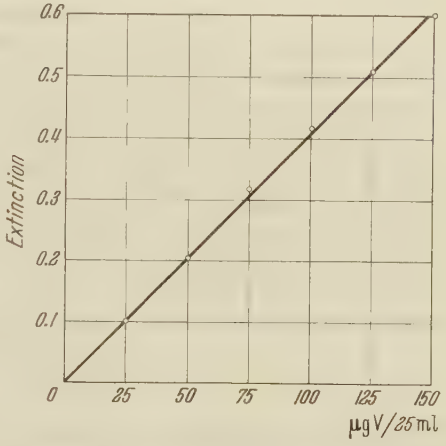


Fig. 5

Fig. 4. Variation of extinction with concentration *1*- in HNO_3 acid medium; *2*- in HCl acid medium; *3*- in acetic acid medium

Fig. 5. Variation of extinction with concentration

state chelates with Fast Grey, more strongly, in the position of the orthonitrophenolic group, forming a deeper colored chelate than that formed in its absence, whereas it forms no chelate with solochrome violet, due to the absence of the ortho nitro group.

Procedure. The appropriate volume of the neutral vanadium solution containing between 0.05 and 1, 0.4 and 4 or 1 and 6 ppm is transferred to a 25 ml volumetric flask. The reagents are pipetted in the following order, mixing after each addition: 10 ml 0.1 M nitric acid, 1 ml 10% hydroxylamine hydrochloride solution, respectively 1, 3.5 or 5 ml 0.1% freshly prepared solution of the dye, and water up to the mark. The absorbancy is measured against a blank containing the same gradients but without vanadium, using a sensitive photoelectric photometer at ~ 580 nm with the range 0.05 to 1 ppm, or a spectrophotometer at the same wavelength with the range 0.05 to 6 ppm. The concentration of vanadium can be read from curves prepared in the same manner from standard vanadium solutions. The color under these conditions is developed within one hour and remains constant for at least half an hour.

Summary

Solochrome violet R.S. has proved to be a sensitive colorimetric reagent for the microdetermination of vanadium in the limits of 0.05 to 6 ppm with a sensitive filter photometer or a spectrophotometer, at 580 nm. A large number of cations up to 100 fold the vanadium amount do not interfere with its determination. The present work comprises a comparative study on the behaviour of solochrome violet and Fast Grey, based upon the great similarity in the molecular structure of the two dyes and the influence of the orthonitrophenolic group in the molecule of Fast Grey.

References

[1] Hückel, W.: Theoretical Principles of Organic Chemistry, Volume II, p. 342 to 43. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, London, New York, Princeton (1958). — [2] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **158**, 103 (1957). — [3] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 318 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 56 (1958). — [4] Khalifa, H., and A. Farag: Z. analyt. Chem. **158**, 109 (1957). — [5] Khalifa, H., and A. Farag: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 423 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 127 (1958). — [6] Khalifa, H., and M. R. Zaki: Z. analyt. Chem. **158**, 1 (1957). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd edit., p. 607, New York, London, 1950. — [8] Snell, F. D.: Colorimetric Methods of Analysis, 3rd edit., p. 453. D. Van Nostrand Co. Inc. Toronto, New York, London, 1949.

Prof. Assistant Dr. H. Khalifa, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt (U.A.R.)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

Spectrophotometric Determination of Zirconium with 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone

By

A. K. Majumdar and C. P. Savariar

With 4 Figures in the Text

(Received August 27, 1960)

Although quite a large number of methods has been suggested from time to time for the determination of macro amounts of zirconium, only a very few satisfactory methods are now available for the trace analysis of the element. Even then, in some cases, the reactions are not altogether ideal from the standpoint of sensitivity. Alizarin Red S[6], which is quite often used as a colorimetric reagent for zirconium, does not give very sensitive reactions. The reaction with Quercetin[2] is quite sensitive and the reagent is suitable for the determination of small quantities of zirconium. The method with p-dimethylaminoazophenyl arsonic acid[3] is

indirect. light absorption measurements being made on the dye solution obtained by the decomposition of the zirconium complex. Phenylfluorone[5] has been claimed to be a very sensitive reagent, but no detailed study with regard to the composition and the instability constant of the complex formed by the reagent as well as accuracy for the photometric analysis has been made. This paper records a thorough study on the use of 9-methyl-2.3.7-trihydroxy-6-fluorone as a spectrophotometric reagent for the determination of trace amounts of zirconium which at p_H 2 gives a rose-red solution. although it becomes turbid on standing, it remains in solution in presence of gelatine.

The colour of the complex does not develop quickly on the addition of the reagent; but it takes about 2 hours to develop its full intensity and once developed, at a p_H between 1.9 and 2.2, the colour maintains its intensity for about 12 hours and shows maximum absorption at 500 nm when measured against a reagent blank. Above p_H 2.2, however, the complex precipitates out of the solution in spite of gelatine. The colour system obeys Beer's law with 0.1 to 2.5 ppm of zirconium, but the optimum range[8] is from 0.66 to 2.5 ppm with 2.96 per cent relative error[1] per 1% absolute photometric error. The composition of the complex, as elucidated by the continuous variation method[4], suggests the formation of a 1:1 complex, with the instability constant of about $1.070 \cdot 10^{-6}$.

Experimental

Apparatus and Solutions

Uvispek spectrophotometer with 10 mm quartz transmission cells and *Cambridge p_H indicator* were, respectively, used for measuring optical density and p_H.

Standard Zirconium Solution. A standard zirconium solution was prepared by dissolving a known weight of analar zirconium oxychloride in a flask and making up its volume with water to 500 ml. The zirconium content from an aliquot portion of the solution was estimated by precipitating it as hydroxide with ammonia and igniting to oxide. One ml of the standard solution contained 1 mg of zirconium.

Reagent Solution. The reagent, methyl fluorone (Merck's reagent grade), 62.5 mg, was dissolved in a mixture of 210 ml of absolute alcohol and 12 ml of dilute sulphuric acid (1:6) and the resulting solution was finally made up to 250 ml with the alcohol.

Buffer Solution. A sodium acetate-hydrochloric acid buffer of p_H 2.0 was obtained by mixing together normal solutions of sodium acetate (50 ml) and hydrochloric acid (52.5 ml) and diluting the mixture with water to 250 ml.

Gelatine Solution. A 0.4% (w/v) solution of gelatine was prepared by dissolving a weighed amount of gelatine in boiled water.

Solution of other ions were all of reagent quality.

Spectral Transmittancy Curve

An aliquot quantity of zirconium was taken in a 25 ml flask and to it were added, in succession, 1 ml of gelatine, 5 ml of the reagent solution, 3 ml of alcohol and 2 ml of the buffer solution. The above order was maintained throughout the work unless otherwise mentioned. A reagent blank was also prepared under the same condition.

Fig. 1 represents the spectral transmittancy curves of 2 ppm of zirconium against water and reagent blank and of the reagent against water blank. Thus the graph shows the complex to have the region of maximum absorption at 500 nm when measured against a reagent blank.

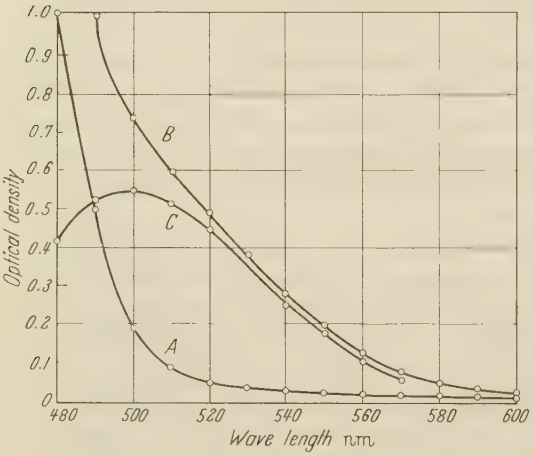


Fig. 1. Spectral transmittancy Curves. *A* Reagent against water; *B* Reagent plus zirconium against water; *C* Reagent plus zirconium against reagent

Variation of Optical Density with Reagent, p_H and Time. The effect of reagent concentration on the colour system, formed with 2 ppm of zirconium and different amounts of reagent varying from 0.5 to 6 ml, was studied maintaining the p_H at 2.0 with the help of the buffer. The results indicate (Fig. 2) that 4 ml of the reagent are enough for the complete colour development.

Variation of optical densities against a reagent blank with 2 ppm of zirconium and 4 ml of the reagent was next studied under different p_H conditions. Thereupon it was observed (Fig. 2) that between p_H 1.9 and 2.2 density values remained almost the same, and so this range was chosen for rest of the work. Above p_H 2.3 the complex was found to precipitate.

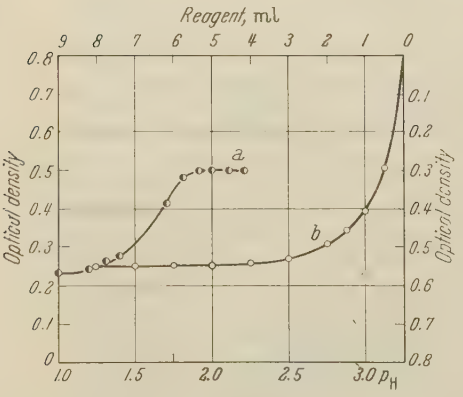


Fig. 2. Effect of p_H (*a*) and reagent (*b*)

Even under the conditions stated above, the period for the complete development of colour was found to be about 2 hours, and once developed the colour maintains its intensity for about 12 hours.

Beer's Law Curve, Optimum Range and Photometric Error. Optical density-concentration curve is a straight line passing through the origin when the amount of zirconium is between 0.1 and 2.5 ppm. The optimum range, however, according to Ringbom[8], is between 0.66 and 2.5 ppm of zirconium where the curve (Fig. 3), obtained by plotting per cent absorptancy against the log concentration, has the steepest slope; the relative

error in the photometric analysis for the range, as calculated according to AYRES'[1] suggestion, is 2.96%.

Effect of Various Ions. The following ions do not affect the colour intensity of the complex even when they are present to the extent given in parenthesis in ppm. Chloride (200), nitrate (200), perchlorate (200), acetate (100), tartrate (100), ferrous (50), uranyl (50), aluminium (100), calcium (200), barium (200), strontium (200), and magnesium (200).

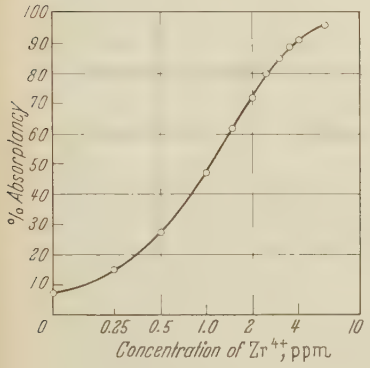


Fig. 3. Standard curve for zirconium-methylfluorone complex

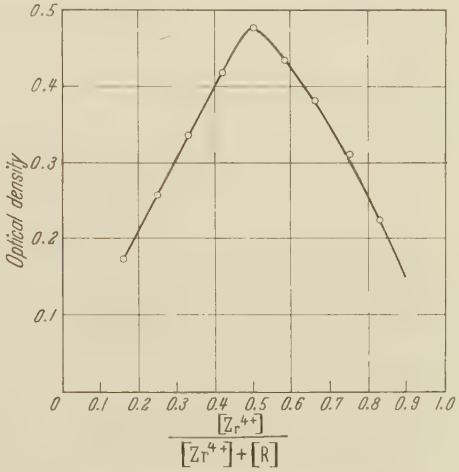


Fig. 4. Job's method of continuous variation

Fluoride, oxalate, phosphate, ferric, chromate, vanadate, tungstate, molybdate and titanium ions interfere.

Composition of the Complex. By Job's method of continuous variation[4], the composition of the complex in solution was elucidated. The peak of the closed curve, Fig. 4, obtained by plotting optical density against increasing amounts of zirconium, of the complementary mixtures of 12 ml, diluted to a total volume of 25 ml, of solution ($1 \cdot 10^{-4}$ M) of zirconium and reagent, indicates a definite compound formation with the zirconium and the reagent in a ratio of 1:1.

Molar Extinction Coefficient, Degree of Dissociation and Instability Constant. The molar extinction coefficient of the complex as calculated from Beer's law curve is $0.544 \cdot 91.22 \cdot 10^3/2 = 24810$.

The degree of dissociation, α, has been calculated[7] from the relationship $\alpha = \frac{Em - Es}{Em}$, where *Em* and *Es* have the usual significance. Thus the *Em* and *Es* values being equal to 0.544 and 0.436, respectively, at a zirconium concentration of $2.192 \cdot 10^{-5}$ M, the degree of dissociation, α, equals 0.1985.

From the value of α, the instability constant, K, is worked out from the equation $K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$, C is the concentration of the complex in moles per litre. Therefore, $K = 2.192 \cdot 10^{-5} \cdot (0.1985)^2/0.8015 = 1.07 \cdot 10^{-6}$.

Summary

9-Methyl-2.3.7-trihydroxy-6-fluorone has been used as a new colorimetric reagent for zirconium. The rose-red complex shows maximum absorption, against the reagent blank, at 500 nm and obeys Beer's law from 0.1 to 2.5 ppm. The optimum concentration range is from 0.66 to 2.5 ppm, where the per cent relative analysis error is 2.96. The composition of the complex, obtained from Job's method, indicates that the complex in solution contains the metal and the reagent in a ratio of 1:1. The instability constant of the complex is $1.07 \cdot 10^{-6}$.

References

[1] Ayres, G. H.: Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131** 359 (1950). — [2] Grimaldi, F. S., and C. E. White: Analyt. Chemistry **25**, 1886 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 365 (1955). — [3] Hayes, W. G., and E. W. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 603 (1941). — [4] Job, P.: Ann. Chimica [10] **9**, 113 (1928). — [5] Kimura, K., and H. Sano: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 80 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **159**, 63 (1957/58). — [6] Liebhafsky, H. A., and E. H. Winslow: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938). — [7] Majumdar, A. K., and C. P. Savariar: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 47 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **174**, 153 (1960). — [8] Ringbom, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39).

Prof. A. K. Majumdar, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32, India

---

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chromatographic Study of Anionic Complexes

Part VI

Separation of some Ions in the Presence of Citrate, using Ethanol as Solvent

By

Eric John Singh and Arun K. Dey

(Received September 12, 1960)

In previous papers[2–5] we have reported the separation of various metal ions through filter paper strips in the presence of varying concentrations of different complexing agents, using aqueous alcohol as solvent. In a previous communication[6] we have observed the variation in the

migration of ions on filter paper strips in presence of citrate added as a complexant. In this paper we have studied the separation of some metal ions, using citrate as complexing agent, and 50% ethanol as solvent.

Experimental

Standard solutions of copper sulphate, nickel sulphate, cobalt sulphate, ferric sulphate, and sodium citrate were prepared using reagent grade chemicals and standardised as usual.

The method adopted was the strip filter paper chromatographic technique, using an arrangement described by Gage, Douglass and Wender[1]. Series of mixtures were prepared by taking equal concentrations of metals and adding varying quantities of sodium citrate solution, keeping the total volume constant. The ratio of total concentration of metals (obtained by adding the concentrations of metal in molarity) to the concentration of citrate is expressed in the following account as equivalents of complexant. Various concentrations of aqueous ethanol were tried and it was found that 50% ethanol gives a good separation. The mixtures were spotted on Whatman filter paper No. 1 and the chromatograms were run at constant temperature in a temperature controlled room at 26° C. The time allowed for movement of ions was 1.5 hours. The experimental tables have been omitted, for the economy of space. In binary, ternary and quaternary mixtures, the final concentration of each of the metal ions was 0.05 M, 0.042 M and 0.031 M respectively.

Separations

Separation of Copper(II) and Nickel(II). A mixture of potassium ferrocyanide and dimethyl glyoxime was used for developing. The separation of copper(II) and nickel(II) ions is possible up to the addition of 0.35 equivalents of the complexing agent. With higher concentrations of the same, no separation is effected.

Separation of Copper(II) and Cobalt(II). A mixture of $K_4Fe(CN)_6$ and H_2S water was used for developing. The separation of cobalt(II) and copper(II) is possible up to the addition of 0.35 equivalents of the complexing agent. With higher concentrations of the same no separation is possible.

Separation of Copper(II) and Iron(III). $K_4Fe(CN)_6$ was used as indicator. The separation of copper(II) and iron(III) ions is possible up to one equivalent of the complexing agent added and with higher concentrations of the same no separation is possible due to the spreading and overlapping of the zones.

Separation of Cobalt(II) and Nickel(II). The separation of nickel(II) and cobalt(II) ions is not possible under the experimental conditions, but both the ions can be detected by using an indicator, a mixture of H_2S water and dimethylglyoxime, and finally exposing the chromatograms to the vapours of ammonia.

Separation of Nickel(II) and Iron(III). A mixture of $K_4Fe(CN)_6$ and dimethyl glyoxime was used for developing. The separation of nickel(II) and iron(III) ions is possible up to the addition of 1.5 equivalents of citrate. With higher concentration of the same no separation is possible.

Separation of Cobalt(II) and Iron(III). A mixture of $K_4Fe(CN)_6$ and H_2S water was used for developing. The separation of cobalt(II) and iron(III) ions is possible up to the addition of one equivalent of citrate and with higher concentrations of the same, the separation is not possible due to the spreading and overlapping of the zones.

Separation of Copper(II), Nickel(II) and Cobalt(II). A mixture of H_2S water, dimethyl glyoxime and $K_4Fe(CN)_6$was used for developing. In the separation of nickel(II), cobalt(II) and copper(II) ions, only the separation of copper(II) ions is possible up to 0.66 equivalents of citrate added and with higher concentrations of the same no separation takes place.

Separation of Nickel(II), Cobalt(II) and Iron(III). A mixture of dimethyl glyoxime, H_2S water and $K_4Fe(CN)_6$ was used for developing. In the separation of nickel(II), cobalt(II) and iron(III), only the separation of iron(III) ions is possible up to the addition of 0.81 equivalents of citrate and with higher concentrations of the same, separation is not possible.

Separation of Cobalt(II), Copper(II) and Iron(III). A mixture of H_2S water and $K_4Fe(CN)_6$ was used for developing. In the separation of iron(III), copper(II) and cobalt(II), only the separation of iron(III) is effected up to the addition of 0.35 equivalents of the complexing agent and with higher concentrations of the same no separation is possible.

Separation of Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Iron(III). A mixture of $K_4Fe(CN)_6$, dimethyl glyoxime and H_2S water was used for developing. In the separation of nickel(II), cobalt(II), iron(III) and copper(II), only the separation of iron(III) is effected upto 0.37 equivalents of citrate added while with higher concentrations than this, no separation is effected.

Summary

In this paper we have reported our results on the attempted separation of copper(II), nickel(II), cobalt(II) and iron(III) in mixtures by filter paper strip chromatography, using aqueous ethanol as solvent. The effect of the presence of varying concentrations of citrate ion as a complexing agent in the mixtures has been studied. The complexing agent has been added in the metal solution, and not in the solvent as usually done by previous workers.

Acknowledgment. The authors are thankful to the Scientific Research Committee, U.P. Government, for the grant of an assistantship to one of them (E.J.S.).

References

[1] Gage, Th. B., C. D. Douglass and S. H. Wender: J. chem. Educat. **27**, 159 (1950). — [2] Singh, E. J., and A. K. Dey: J. Chromatogr. **3**, 146 (1960). — [3] Singh, E. J., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc. **37**, 235 (1960). — [4] Singh, E. J., and

A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci., India 28A, 43 (1959). — [5] Singh, E. J., and A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci., India 28A, 138 (1959). — [6] Singh, E. J., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **165**, 179 (1959).

Dr. A. K. Dey, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad, (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Deuterium. E. M. Arnett, M. Strem, N. Hepfinger, J. Lipowitz und D. McGuire[1] verwandeln Wasserproben durch Umsetzung mit Calciumhydrid in einem einfachen Generator in ein Gemisch aus H_2 und HD. HD hat dabei mit H_2 als Trägergas die größere Wärmeleitfähigkeit, und der Deuteriumgehalt ist linear abhängig von der Größe der HD-Spitze. Man läßt z. B. etwa 0,1 ml des $H_2O/D_2O/HOD$-Gemisches langsam auf Calciumhydridkristalle tropfen, wobei der Generator mit einem Manometer und einem Chromatographen in Verbindung steht. H_2 braucht dabei nicht von HD abgetrennt zu werden. Das Kontrollkatharometer des Chromatographen mißt vielmehr den bekannten Leitfähigkeitsunterschied zwischen HD und H_2. In der Kolonne werden durch hochaktive Holzkohle die Verunreinigungen von den Wasserstoffisotopen abgetrennt. An demselben Tag stimmen mehrere Bestimmungen oft bis auf eine Standardabweichung von 0,3% überein, während diese an verschiedenen Tagen 0,5—1,0% betragen kann. Die Ergebnisse übertreffen auf jeden Fall die der massenspektroskopischen Bestimmung an Genauigkeit. Versuche zur weiteren Verbesserung der Empfindlichkeit und Genauigkeit sind im Gange. Es wird ein Standard Burrell Kromotog K-2 mit einer Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit von 40 ml/min, einem Zellstrom von 310 mA und einer 2,5 m-Kolonne bei Raumtemperatur verwendet. — Die Calciumhydridoberfläche muß frisch sein, der Trägergasfluß konstant und die Evakuierung vollkommen.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **131**, 1680—1681 (1960). Pittsburgh, Pa. (USA).

Liselott Johannsen

Die Deuteriumbestimmungsmethode von J. Graff und D. Rittenberg[1], die schon von C. A. Dubbs[2] modifiziert worden ist, hat N. Tamiya[3] erneut verbessert. An der abgewandelten Apparatur tritt kein sogenannter „memory"-Effekt mehr auf und durch Zusatz von Platin als Katalysator wird erreicht, daß die Reduktion vollständig verläuft. Die neue Methode läßt sich zur *Deuteriumbestimmung in Wasser und in organischen Verbindungen* anwenden. — *Reduktionsmittel.* Man versetzt unter Rühren 20 g Zinkgranalien (10 mesh) mit 50 ml Wasser und 10 ml Hexachloroplatinsäurelösung [0,2 g $H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ und 100 ml Wasser], läßt 10 min stehen, wäscht mit Wasser und trocknet zunächst bei Raumtemperatur, dann bei 100° C. — Als Reduktionsmittel zur Zersetzung von siedendem Wasser in Wasserstoffgas eignet sich auch eine Mischung aus 20 g Zinkstaub, 4 g Asbest und 10 ml 0,2%iger Hexachloroplatinsäurelösung, die wie oben behandelt wird. — *Zur Deuteriumbestimmung* erhitzt man 0,20 g Reduktionsmittel im Schmelzrohr 90 min lang unter Vakuum auf 400° C, setzt 1 mg Wasser (Probe) zu, erhitzt das abgeschmolzene Rohr weitere 3 Std auf 400° C und bringt den entwickelten Wasserstoff zur Messung in ein Massenspektrometer.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 878 (1952); vgl. diese Z. **138**, 270 (1953). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 828 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **32**, 724—725 (1960). Med. a. Dent. Univ. Yushima, Bunkyo-Ku, Tokyo (Japan).

Klaus Brodersen

Der Nachweis von bis zu 0,3 mg Natrium je Milliliter in Anwesenheit von Schwermetallen ist nach S. Takamoto[1] *durch Fällung als Antimonat* möglich, wenn die Schwermetalle maskiert werden. Als Maskierungsmittel verwendet der Verf. eine Mischung aus ÄDTA und Dihydroxyäthylglycin. Bei p_H 11 werden maskiert: Cu, Ni, Co, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Pb, Sn^{2+}, Al, Hg^{2+}, Cd, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg und Li. Wenn Fe^{3+}, Hg^{2+}, Mn und Mg nicht anwesend sind, so lassen sich bei höheren p_H-Werten noch Cr^{3+} und Sn^{4+} maskieren. Große Reagensmengen und die Anwesenheit von viel Kalium- und Ammoniumsalzen verringern die Empfindlichkeit des Nachweises.

[1] Jap. Analyst. **9**, 281—284 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Gakushuin Univ. (Japan). Klaus Brodersen

Zur Trennung der Erdalkalimetalle und des Bleis verwendet G. Eulitz[1] den Kationenaustauscher Dowex 50 × 8 (200—400 mesh) in NH_4-Form und das Verfahren der „gradient elution" mit essigsaurer Ammoniumacetatlösung. Das Harzbett hat bei 15 cm Länge und 0,8 cm^2 Querschnitt ein Volumen von 12 ml. Die Absorptionsflußrate beträgt 0,3—0,4 ml/min und die Elutionsflußrate 0,25 ± 0,05 ml/ min. Das einfache Trenngerät (siehe Abb. 1) besteht aus der Säule *S* mit dem Austauscher. Das Mischgefäß *M* enthält anfangs 1 n Essigsäure, das Vorratsgefäß *V* 50 ml bei 20° C gesättigte Ammoniumacetatlösung. Nach dem Öffnen aller 3 Hähne und der Einstellung des Druckgleichgewichtes zwischen *V*, *M* und *S* tropft nach der Einstellung der Elutionsflußrate aus *V* gleichmäßig Ammoniumacetatlösung in das Mischgefäß *M*, so daß die Konzentration an Ammoniumacetat in *M* exponentiell vom Werte Null bis zum Sättigungswerte ansteigt. Unter den gewählten Bedingungen wächst die Konzentration anfangs um etwa 0,15 mol/ml. Die Konzentration in *M* ist zwar nicht völlig homogen und hängt etwas von der Geometrie von *M* ab. Eine Rührung ist jedoch überflüssig, wie die Elutionskurve (siehe Original) zeigt. Die Kurve ist mit Radionukliden aufgenommen worden. Das Verfahren dient zur Ermittlung von Strontium-90[2]. Es werden der Reihe nach eluiert: *Blei*, *Calcium*, *Strontium*, *Barium* und *Radium*. Die Nitrate dieser Metalle werden durch rauchende Salpetersäure gefällt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Lösung dieser Nitrate in Wasser, die einen p_H-Wert nicht unter 2 hat, wird auf die Säule gegeben, die sie mit der angegebenen Absorptionsflußrate durchläuft. Nach der Trennung wird die Säule mit 30 ml Wasser gewaschen, dann ist sie für eine neue Trennung bereit. Die Ausbeute bei der Ionenaustauschertrennung ist quantitativ, Verluste entstehen bei der Fällung der Nitrate sowie beim Aufschluß von Proben.

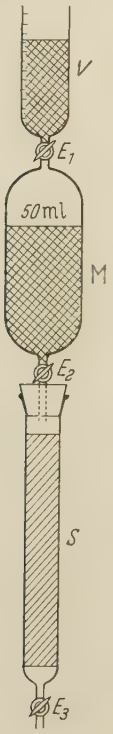


Abb. 1. Apparatur zur Gradient-Elution nach Eulitz

[1] Nukleonik **2**, 85—87 (1960). Univ. Heidelberg. — [2] Vgl. auch Knapstein, H.: diese Z. **175**, 255 (1960). R. Klement

Die oxydimetrische Titration von Quecksilber(I) mit Cer(IV)-sulfat wird nach W. H. McCurdy jr. und G. G. Guilbault[1] durch eine Mischung von Silber- und Mangan(II)-perchlorat so beschleunigt, daß die Oxydation bei 90° C in 3—5 min beendet ist. 10—600 mg Hg^I können neben 1 g Hg^{II} mit einer Genauigkeit von ± 0,3% bestimmt werden. Um auch Hg^{II} zu erfassen, wird ein aliquoter Teil der

Probelösung mit metallischem Quecksilber reduziert. Hohe Sulfationenkonzentration verlangsamt die Oxydation. Die katalytische Wirksamkeit einiger untersuchter Salze steigt in der Reihenfolge: Kupfer(II)-perchlorat, Natriumwolframat, Natriumvanadat, Natriummolybdat, Chrom(III)-perchlorat, Kobalt(II)-nitrat, Osmiumsäure, Silberperchlorat, Mangan(II)-perchlorat. Das Gemisch der beiden letzten wirkt noch stärker beschleunigend als die Einzelsalze. — *Ausführung.* Die Lösung mit 15—300 mg Quecksilber(I)-perchlorat, -nitrat oder -sulfat versetzt man mit einem 50 -60%igen Überschuß von Cer(IV)-sulfatlösung (siehe unten), 1 ml 0,07 n Silberperchloratlösung (siehe unten), 1 ml 0,05 n Manganperchloratlösung (siehe unten) und so viel 72%iger Perchlorsäure, daß die Lösung 2 n an $HClO_4$ wird. Dann erhitzt man unter gelegentlichem Umschütteln, bis die Lösung kirschrot geworden ist, kühlt rasch in Eiswasser, gibt 10 ml 6 n Schwefelsäure hinzu und titriert das überschüssige Oxydationsmittel mit einer Lösung von Mohrschem Salz (9,8 g in 1 l 0,5 n Schwefelsäure) gegen Ferroin als Indicator. Mit den Reagentien bestimmt man einen Blindwert. — Ist Ce^{IV} in zu geringem Überschuß vorhanden, so tritt nach der vollständigen Oxydation eine Trübung auf, die aber mit 6 n Schwefelsäure wieder verschwindet. — Um Hg^{II} zu bestimmen, versetzt man die Lösung mit 5 ml Quecksilber (mit verd. Salpetersäure gewaschen) und so viel 72%iger Perchlorsäure, daß die $HClO_4$-Konzentration 2 n wird. Man schüttelt 10 min, trennt die wäßrige Schicht durch Filtration ab, wäscht mit verd. Perchlorsäure und verfährt weiter wie bei Quecksilber(I) beschrieben. — *Cer(IV)-sulfatlösung.* Man rührt 13,2 g $Ce(HSO_4)_4$ mit 5 ml 98%iger Schwefelsäure an, erhitzt den Brei 5 min unter Rühren und verdünnt zu 1 l mit Wasser, welches 82,5 ml 72%ige Perchlorsäure enthält. Die Lösung, die etwa 0,025 n an Ce^{IV}, 0,1 n an H_2SO_4 und 1 n an $HClO_4$ ist, wird gegen arsenige Säure oder Natriumoxalat eingestellt. — *Silberperchloratlösung.* Eine Lösung von 3 g $AgNO_3$ fällt man mit Natriumhydrogencarbonat, filtriert rasch, wäscht, löst den Niederschlag in 20 ml 6 n Perchlorsäure und verdünnt auf 250 ml. — *Manganperchloratlösung.* Man löst 3,3 g $MnCO_3$ in 20 ml 6 n Perchlorsäure, verdünnt auf 250 ml und filtriert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 647—650 (1960). Univ. Newark, Del., und Univ. Princeton, N. J. (USA). G. Denk

Die indirekte komplexometrische Aluminiumbestimmung nach Wänninen und Ringbom und ihre Fehler unterzieht F. Nydahl[1] einer eingehenden Untersuchung. Nach der von E. Wänninen und A. Ringbom[2] vorgeschlagenen Methode wird die Al-Lösung mit einem Überschuß ÄDTA versetzt und bei p_H 4,5 in äthanolisch-wäßriger Lösung mit Zinksulfatlösung gegen Dithizon als Indicator der Überschuß zurücktitriert. Die von diesen Autoren angegebene Arbeitsvorschrift basiert auf theoretischen Erörterungen, nach denen der von der Al- und ÄDTA-Konzentration abhängige Fehler dann am kleinsten ist, wenn am Endpunkt die beiden Metallkomplexe (Zn- und Al-ÄDTA) etwa die gleiche Konzentration aufweisen und p_{Zn} etwa gleich p_{Al} ist. Verf. findet nun, daß eine Voraussetzung dieser Berechnungen nicht zutrifft. Der Al-ÄDTA-Komplex verhält sich nämlich während der Titration indifferent, womit der Fehler von der Al-Konzentration unabhängig und gleich dem einer einfachen Zinktitration wird. Diese Überlegungen werden durch zahlreiche Titrationsergebnisse mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen und verschiedenen ÄDTA-Überschüssen bewiesen. Die Methode hat damit in Wirklichkeit einen sehr viel größeren Anwendungsbereich als ursprünglich angegeben. Sie liefert für 0,02—2 mMol Al mit 0,1 n Maßlösung 99,3% der Theorie und mit 0,01 m Maßlösung 100,04% der Theorie. Verf. empfiehlt folgende *Arbeitsweise:* Die Al-Lösung wird mit einem geeigneten Überschuß ÄDTA-Lösung versetzt, auf etwa

40 ml verdünnt, mit 2 Tr. 0,1%iger Thymolblaulösung versetzt und mit verd. Ammoniak auf p_H 2 gebracht. Die Lösung wird erhitzt und bei Siedetemperatur tropfenweise mit 10 ml Pufferlösung (1 m Ammoniumacetat, 1 m Essigsäure) versetzt. Man beläßt noch einige Minuten bei Siedetemperatur und läßt dann abkühlen. Man versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen 95%igem Äthanol und mit 2,5 ml Dithizonlösung (25,6 mg in 250 ml 95%igem Äthanol). Dann wird mit Zinkchlorid-Maßlösung auf einen roten Endpunkt titriert. Als Indicatorkorrektur werden 0,00012 mMol vom Zinkverbrauch abgezogen.

[1] Talanta (London) **4**, 141—146 (1960). Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1956).

Margot Zimmermann

Thorium. *Die spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Thorium* führt T. Kanno[1] mit *Quercetinsulfonsäure* aus. Die Extinktion der entstehenden löslichen, gelben Komplexverbindung mit dem Molverhältnis Th : Querc. = 1:2 wird zwischen p_H 5,0 und 5,5 bei 435 nm gemessen. Das Beersche Gesetz gilt von 1—6,76 µg Th/ml. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt 33100.

[1] Jap. Analyst **9**, 319—324 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tohoku (Japan).

G. Denk

Ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Thorium mit Kaliumcyanoferrat(II) in Gegenwart von o-Dianisidin als Redoxindicator beschreiben H. Basińska und K. Przybyszewska[1]. Im Äquivalenzpunkt der Titration bewirkt der Indicator einen deutlichen Farbumschlag der titrierten Lösung über dem weißen $Th[Fe(CN)_6]$-Niederschlag von dem ursprünglichen intensiven Rot nach Grün. Die Schärfe des Farbumschlags und die Reproduzierbarkeit der Titrationsresultate hängen wesentlich von der Indicatorkonzentration in der Lösung ab, die deshalb immer konstant gehalten werden muß. Die Gegenwart von Essigsäure, Salpetersäure und Äthanol im Titrierungsmedium stört die Bestimmung von Thorium nicht. Es stören aber alle Kationen, die mit dem $[Fe(CN)_6]^{4+}$-Ion schwer lösliche Niederschläge bilden. — *Arbeitsvorschrift.* Die etwa 0,1 m $Th(NO_3)_4$-Lösung wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt, mit 1 Tr. 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 3 Tr. Indicatorlösung (Herstellung siehe[2]) versetzt und gleich darauf mit der 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Maßlösung titriert. Die ursprünglich intensiv rote Lösung ändert ihre Färbung zuerst in Rosa und im Äquivalenzpunkt in intensives Grün; man titriert, bis die Grünfärbung bestehen bleibt. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen der potentiometrischen Bestimmung (Titrierung unter analogen Bedingungen mit dem Elektrodensystem Platin-Kalomel) sehr gut überein.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 791—793 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Polen). — [2] Segar, G. A.: Analyst **81**, 65 (1956). — Basińska, H., u. K. Przybyszewska: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 783 (1959); vgl. diese Z. **154**, 50 (1957); **178**, 365 (1960).

M. Hřivnáč

Über die Trennung von Thorium oder Titan von einigen Elementen, die Thiosalze bilden, berichten I. K. Taimni und S. N. Tandon[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Von *Thorium* lassen sich *Arsen, Antimon, Tellur, Selen, Molybdän, Quecksilber, Gold, Platin* oder *Rhenium* abtrennen, wenn man mit dem 2 n Natriumsulfid-Reagens im Überschuß versetzt und anschließend mit Salzsäure behandelt. Im Filtrat läßt sich das Thorium als Oxinat bestimmen. — Von *Titan* lassen sich auf die gleiche Weise abtrennen: *Antimon, Tellur, Selen*

oder *Quecksilber*. Im Filtrat wird das Titan mit Kupferon gefällt und als Dioxyd bestimmt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 437—438 (1960). — [2] Taimni, I. K., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 121, 203 (1953); **10**, 312 (1954); **12**, 519 (1955); **17**, 395 (1957); vgl. diese Z. **174**, 141 (1960) u. dort angegebene weitere Literatur. Klaus Brodersen

Die Bestimmung des Anreicherungsgrades von ^{235}U, das nach einem Diffusionsverfahren angereichert worden ist, gelingt nach F. Bernhard, G. Blumentritt und J. Schintlmeister[1] ohne großen experimentellen Aufwand durch Messung der Intensität der α-Strahlen der Isotope ^{234}U und ^{238}U, da sich deren relatives Verhältnis bei einer ^{235}U-Anreicherung mitverschiebt. Während sich die relativen Häufigkeiten der 3 Uranisotope um mehr als 4 Größenordnungen unterscheiden, verhält sich die α-Aktivität von ^{235}U zur α-Aktivität der beiden anderen Isotope etwa wie 1:22. Das Verhältnis der α-Aktivität von ^{234}U zu ^{238}U ist wegen des radioaktiven Gleichgewichtes im natürlichen Uran 1:1. Da sich nun die α-Aktivitäten in einem Gemisch von Uranisotopen proportional der Verschiebung der relativen Häufigkeiten der Isotope ändern, läßt sich aus dem Verhältnis der α-Aktivität von ^{234}U zu ^{238}U der Anreicherungsgrad für kleine Anreicherungen ($\varepsilon \gg 1$) berechnen nach dem Ansatz: $\varepsilon_{235} = \frac{3}{4}\left[\left(\frac{I_{234}}{I_{238}}\right)_a - 1\right]$. Für die Bestimmung von ε_{235} ist die Messung des Verhältnisses der Intensität der α-Strahlung von ^{234}U zu ^{238}U im angereicherten Präparat erforderlich, was auf eine mit Schwierigkeiten verbundene Intensitäts-Reichweitenverteilung hinausläuft, die nur bei sehr dünnen Uranschichten möglich ist. Bei den großen Halbwertszeiten führt das wiederum zu geringen Aktivitäten, die durch lange Zähldauern ausgeglichen werden müssen, oder macht große Präparatflächen erforderlich. — Zur *Aufnahme des Reichweite-Intensitätsspektrums* dient ein Proportionalzählrohr, das bei einem ⌀ von 20 mm auf einer Länge von 200 mm mit 580 Löchern von je 5,6 mm ⌀ versehen ist, durch die etwa 50% der auftreffenden α-Teilchen in das Innere des Proportionalzählrohres gelangen können. Über das Zählrohr wird koaxial ein Blendensystem gestülpt, das aus 13 Blendscheiben von der Form eines Kreisringes besteht. Die Al-Blendscheiben, die durch 3 Stäbe gehaltert werden, haben einen Außen-⌀ von 300 mm und untereinander Abstände von je 17 mm. Die dünne α-strahlende Uranschicht wird von einer Aluminium- oder Kupferfolie getragen, die über das zylindrische Blendensystem gespannt wird. Damit befindet sich die α-aktive Schicht auf der Innenseite eines Zylinders von 300 mm ⌀ und nimmt bei einer Höhe von 200 mm eine Fläche von 1900 cm^2 ein. Diese ist vom Zählrohrmantel 140 mm entfernt, so daß die α-Strahlen des Urans das Proportionalzählrohr bei Luft unter Normaldruck nicht erreichen. Erst bei einem Druck von ~ 180 Torr können diejenigen α-Teilchen von ^{234}U in das Proportionalzählrohr eintreten, die die Präparatenoberfläche senkrecht verlassen haben. Bei weiterer Druckverminderung wird schließlich eine maximale Zahl der von einer Flächeneinheit des Präparates emittierten Strahlen registriert. Die Ausblendung mit den Blendscheiben bewirkt eine sehr gute Kollimation. Gezählt werden etwa $5-6 \cdot 10^{-4}$ der emittierten Strahlen. — Die *Herstellung der dünnen Uranschichten* erfolgt auf einem 0,1 mm dicken Al-Blech, das mit Trichloräthylen entfettet und mit Salz- oder Schwefelsäure gereinigt wurde. Bevor das gereinigte Al-Blech in eine wäßrige Uranylnitrat-Lösung [10 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$/l] von 75° C zur elektrochem. Uranabscheidung eingetaucht wird, muß die Oxydschicht auf der Oberfläche des Bleches mit Natronlauge entfernt werden. — Zur Aufnahme der Reichweitegruppen von Uran wird zunächst die Meßkammer auf 100 Torr evakuiert, so daß alle drei Reichweite-

gruppen in das Zählrohr eintreten. Die Druckbestimmung soll auf $\pm 0{,}2$ Torr, die Temperaturbestimmung auf $\pm 0.2°$ C genau ablesbar sein. Nach einer jeweiligen Druckerhöhung, die durch Eintritt einer gewissen Menge trockener Luft in die Apparatur erfolgt, wird eine Messung der α-Strahlenintensität vorgenommen. Zur Aufnahme eines Spektrums werden mehrere Stunden benötigt. Von einem mit natürlichem Uran hergestellten Präparat wurde eine Reichweite-Intensitätskurve aufgenommen, die bei Anwendung der gegebenen Gleichung ein ε_{235} von $0 \pm 0{,}03$ ergab.

[1] Atompraxis **6**, 154—158 (1960). Lehrstuhl Kernspektroskopie, T. H. Dresden.
A. Spang

Zinn(II). J. R. A. Anderson, J. L. Garnett und L. C. Lock[1] haben 14 *substituierte Nitronaphthalinderivate auf ihre Eignung als Reagentien für den fluorimetrischen Zinnachweis* untersucht, und zwar *Dinitronaphthaline, Dinitronaphthylamine, halogensubstituierte Mononitronaphthylamine, Mononitroso-* und *Dinitronaphthole* und ihre *Sulfonsäuren*. Es zeigt sich, daß die Intensität der Fluorescenz von 2 Faktoren abhängig ist: 1. von der Stellung der Nitrogruppe im Naphthalinkern, ob α- oder β-Stellung, und 2. von dem elektropositiven oder -negativen Charakter der anderen Substituenten. Die Nachweise werden in der bereits beschriebenen[2] Art als Tüpfelproben durchgeführt. Die Gegenwart von konz. Salzsäure verstärkt die Intensität der Fluorescenz. Die intensivste Fluorescenz geben *1-Nitronaphthalin* und *1-Nitroso-2-naphthol*, beide als $0{,}1\%$ige Lösung in einem Gemisch (1:1) aus 96%igem Äthanol und 10 n Salzsäure (beide blaue Fluorescenz), sowie die $0{,}1\%$ige Lösung von 2-Nitro-4-chlor-1-naphthylamin in einem Gemisch (3:1) aus 96%igem Äthanol und 10 n Salzsäure (gelbgrün) und die $0{,}1\%$ige wäßrige Lösung von 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (grünblau); eine starke Fluorescenz zeigen *2-Nitronaphthalin* (purpur), *1,5-Dinitronaphthalin* (purpurblau), *1,8-Dinitronaphthalin* (purpurblau), alle als $0{,}1\%$ige Lösungen in Äthanol/Salzsäure (1:1), sowie *2,4-Dinitro-1-naphthylamin* (purpurrot) in Äthanol/Salzsäure (3:1). Die übrigen untersuchten Verbindungen geben nur eine schwache Fluorescenz. Alle Reagentien sprechen noch auf 10^{-4} g Sn^{2+} an, 1-Nitronaphthalin, 1,5-Dinitronaphthalin, 2-Jod-4-nitro-1-naphthylamin und 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure sogar auf 10^{-5} g.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 1—7 (1960). Univ. Sydney (Australien). — [2] Anderson, J. R. A., B. Crawford u. J. L. Garnett: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 1 (1958); vgl. diese Z. **166**, 144 (1959). Siehe auch diese Z. **145**, 210 (1955); **156**, 141 (1957); **163**, 136 (1958). Liselott Johannsen

Zur Bestimmung von Wismut in Gegenwart von Blei verwendet P. F. S. Cartwright[1] die Fällung von basischem Wismutformiat aus homogener Lösung durch Harnstoffhydrolyse. Man erhält dabei einen dichten und gut filtrierbaren Niederschlag, der sich leicht zum Oxyd verglühen läßt. Fehler durch Adsorption und Okklusion sind so gering, daß man sie vernachlässigen kann. — *Arbeitsweise.* Man versetzt die Probelösung, die ein Volumen von 200 ml (mit 100—500 mg Bi und bis 500 mg Pb) haben soll, mit 2,5 ml Ameisensäure und 10 g Harnstoff sowie einigen Tropfen Bromkresolgrün-Indicatorlösung und erhitzt, bis die Farbe der Lösung (bei p_H 4,5—5,0) in Blaugrün übergeht. Den Niederschlag filtriert man dann heiß durch einen Porzellantiegel, wäscht mit warmem Wasser, trocknet in einem Ofen bei 105—110° C und verglüht bei etwa 500° C vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz (Bi_2O_3). — Zugesetzte Bi-Mengen wurden mit einem Fehler von höchstens $0{,}23\%$ wiedergefunden.

[1] Analyst **85**, 216—220 (1960). Sir John Cass Coll., London (England).
Liselott Johannsen

Zur Bestimmung der Perchlorate empfehlen C. Bertoglio Riolo und C. Occhipinti[1] deren Reduktion mit Na_2O_2 oder KO_2 zu Chlorid. In der Parrschen Bombe erfolgt die Zersetzung bei Zusatz einer organischen Substanz als Beschleuniger, die sich im Falle organischer Perchlorate erübrigt. — *Ausführung.* Man vermischt 0,1—0,3 g der Probe mit etwa 7 g Na_2O_2 oder 0,1—0,3 g KO_2 (hergestellt nach der Vorschrift von A. Vernon-Harcourt[2]) direkt im Zirkontiegel, der genügend widerstandsfähig ist. Man erhitzt in einem Metallzylinder zum Schutz gegen eine zu heftige Reaktion. Es wurden auch Parrsche Bomben (Parr Instrument Co.) von 22 und 8 ml Inhalt mit Deckel verwendet. Anorganischen Perchloraten setzt man Saccharose zu. Mit KO_2 ist der Aufschluß binnen 3 min beendet, sonst binnen 5 min. Die entstandenen Chloride titriert man nach Volhard. Zur Analyse eines Gemisches von Perchlorat und Chlorat ermittelt man in einer Probe jodometrisch das Chlorat, in einer anderen die Summe beider durch Reduktion mit Na_2O_2. Die Resultate sind nach den beigefügten Belegen befriedigend.

[1] Ann. Chimica (Roma) **49**, 1601—1606 (1959). Univ. Paria (Italien). — [2] C.R. Acad. Sci. **158**, 843 (1914). H. Freytag

Noch 0,004 μg Eisen(II) je Milliliter lassen sich spektralphotometrisch mit *2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazol* bestimmen, berichten T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten über die analytische Verwendung des Reagenses[2]. Es bildet sich ein Chelat, das auf ein Eisen(II) zwei Reagensmoleküle enthält und durch Isoamylalkohol bei p_H 5,5 bis 7,0 quantitativ extrahiert werden kann. Man photometriert bei 777 nm. Es stören: Cu, Ni, Co und Phosphat. Dagegen zeigt Weinsäure keinen störenden Einfluß.

[1] Jap. Analyst **9**, 344—348 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Res. Inst. f. Metals (Japan). — [2] Jap. Analyst **7**, 496, 501 (1958); **8**, 10, 14 (1959); vgl. diese Z. **168**, 359, 360 (1959); **171**, 435, 444 (1960). Klaus Brodersen

Über gegenseitige Beeinflussungen bei der Lösungsspektrographie der Elemente Fe, Ni, Cr und Ti berichten G. Baudin und G. Hénon[1] in einer Arbeit, die sich mit dem oft untersuchten Einfluß dritter Partner befaßt. Die Verff. verwenden Germanium als Bezugselement und beobachten in einzelnen Fällen die bekannte Parallelverschiebung der Eichkurven in Abhängigkeit von der Konzentration des dritten Elements, die sie durch den Ausdruck $\Delta c_x/c_x = f(c_y)$ beschreiben. Weiterhin stellen sie ein übereinstimmendes Verhalten bei Linien analoger Termübergänge fest. Der von ihnen beobachtete, nicht erklärte beträchtliche Unterschied im Verhalten der Ni I-Linien 3054.3 und 2943,9 Å dürfte nach Ansicht des Referenten auf Selbstabsorptionseffekte der sehr starken erstgenannten Ni-Linie zurückzuführen sein. Die an Lösungen mit einer Hochspannungsentladung von 21 kV, 0,006 μF und 320 μH und Kohleelektroden gewonnenen Ergebnisse stimmen teilweise mit ähnlichen Untersuchungen von G. O. Langstroth und D. Andrychuk[2] an Pulvern überein. Die sonstige sehr umfangreiche Literatur über „dritte Partner" ist nicht berücksichtigt.

[1] C. R. Acad. Sci. **250**, 1463—1465 (1960). Centre d'Études nucléaires, Grenoble (Frankreich). — [2] Canad. J. Res. **A26**, 39 (1948). J. van Calker

Zur maßanalytischen Bestimmung von Kaliumhexacyanoferrat(II) beschreiben H. Basińska und K. Przybyszewska[1] ein neues Verfahren, das auf der *Umsetzung mit $AgNO_3$ in Gegenwart von o-Dianisidin als Adsorptionsindicator* beruht. Im Äquivalenzpunkt färbt sich der ursprünglich weiße $Ag_4[Fe(CN)_6]$-Niederschlag intensiv blau. Die Titration kann in neutralem oder auch in schwach saurem

Medium ausgeführt werden. 1—5 ml 80%ige Essigsäure oder 1—10 ml 2 n Salpetersäure je 10 ml Lösung stören die Bestimmung nicht. Ein scharfes Titrationsende ist nur festzustellen, wenn sich die $AgNO_3$-Lösung im Titriergefäß befindet und die $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung aus der Bürette zugesetzt wird. Kehrt man die Titrationsverhältnisse um [$K_4Fe(CN)_6$ im Titrierkolben, $AgNO_3$ in der Bürette], werden die erzielten Ergebnisse unzuverlässig und nicht reproduzierbar. Versuche mit anderen Adsorptionsindicatoren (Eosin, Fluorescein) haben zu keinen positiven Ergebnissen geführt. Es ist auch nicht möglich, $Li_4[Fe(CN)_6]$ oder $Na_4[Fe(CN)_6]$ an Stelle von $K_4[Fe(CN)_6]$ nach dem beschriebenen Verfahren zu bestimmen. — *Ausführung.* In einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben wird eine bekannte Menge von 0,05 bzw. 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (der Ag-Gehalt soll etwa 0,03—0,27 g betragen) mit 3—5 Tr. Indicator[2] (0,1 g o-Dianisidin gelöst in 25 ml 2,5%iger Schwefelsäure und mit Wasser zu 100 ml verdünnt) versetzt und unmittelbar darauf mit der zu analysierenden $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung (Konzentration etwa 0,05 bzw. 0,1 m) titriert. Lösung und Niederschlag, die ursprünglich farblos sind, werden während der Titrierung zuerst rosa-, dann violettrosa gefärbt; im Äquivalenzpunkt wird die Lösung wieder farblos, während der Niederschlag eine intensive blaue Färbung annimmt. Der Inhalt des Titrierkolbens muß während der Titration, besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes intensiv geschüttelt werden, um die Aggregation des gefällten $Ag_4[Fe(CN)_6]$-Niederschlags zu verhindern. Der Farbumschlag ist unter diesen Bedingungen im zerstreuten oder direkten Licht scharf zu erfassen. Das Verfahren gibt gut reproduzierbare Resultate, die mit denen des üblichen Permanganatverfahrens praktisch übereinstimmen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 783—790 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Toruń (Polen). — [2] Segar, G. A.: Analyst **81**, 65 (1956); vgl. diese Z. **154**, 50 (1957). M. Hřivnáč

Nickel. Im zweiten Teil[1] eines Berichtes über die Analyse von Nickel behandeln G. P. Mitchell und G. Orme[2] *die Anwendung einer spektrographischen Lösungstechnik für die Analyse von Nickel* und berichten zunächst über das vorwiegend angewandte Verfahren von E. K. Jaycox[3], welches im wesentlichen unverändert übernommen wird; doch weisen die Verff. besonders auf folgende Gesichtspunkte hin, die zweckmäßigerweise bei dem Verfahren berücksichtigt werden. 1. Durch die Vorgeschichte der Proben können Verunreinigungen eingeschleppt werden. Die Proben sind deshalb alle einheitlich zu reinigen. 2. Statt der teureren Platin- werden Silicattiegel verwendet. 3. Während des Lösens der Probe wird zweckmäßigerweise ein Kohlepuffer zugegeben, weil sich nach dem Eintrocknen und Erhitzen auf 400° C ein Kohle-Proben-Kuchen leichter aus dem Tiegel entfernen und einfach durch Zerreiben für die Anregung im Bogen zurichten läßt. 4. Bis herab zu 5 mg Probengewicht lassen sich noch Doppelspektren gewinnen. — Für die Lösungsanalyse wird eine Elektrodenanordnung verwendet, bei der in der Mitte eines Lösungssees von 3,8 cm ⌀ ein Kohlestift angeordnet ist, der den Flüssigkeitsspiegel nur um etwa 1 mm überragt und als Anode des Bogenstromkreises gegenüber einer im Abstande von 3 mm stehenden Graphitgegenelektrode geschaltet wird. Durch Capillarwirkung kann die Analysenlösung nun in ausreichendem Maße an die Oberfläche des Kohlezentralstiftes und damit in die Entladungsstrecke gelangen. Zur Anregung wird eine überdämpfte Hilger B.N.F.-multisource Gleichstromentladung mit $C = 250\ \mu F$, $R = 15\ \Omega$ und $L = 0{,}06$ mH bei einem mittleren Strom von etwa 6 Amp. verwendet. Der Arbeitsgang ist in Vergleich zu dem „porous cup"-Verfahren von C. Feldman fast durchweg um den Faktor 5—10 empfindlicher. Da Wolfram in bestimmten Nickellegierungen mit bis zu 4% ein wichtiger Analysenbestandteil ist, wurde sein Einfluß auf die Ana-

lysenergebnisse besonders untersucht. Es zeigt sich aber nicht nur kein Unterschied, ob W anwesend ist oder nicht, sondern überraschenderweise gelangt auch Wolframoxyd, welches in der Analysenlösung suspendiert ist, über den Kohlezentralstift in die Entladung, so daß W-Linien im Spektrum erscheinen. Das Analysenverfahren wurde angewandt für *Si*, *Al*, *Fe*, *Cu*, *Mg*, *Mn*, *Cr*, *Ti* und *Co*, die alle durch ihre empfindlichsten Linien bestimmt werden. Als Bezugslinie wird Ni-I 2834,6 bzw. für Ti Ni I 3233,0 verwendet.

[1] Andrew, T. R., u. C. H. R. Guntry: Metallurgia (Manchester) **60**, 27, 69, 121, 173 (1959); vgl. diese Z. **175**, 310 (1960). — [2] Metallurgia (Manchester) **61**, 185—190 (1960). Mullard Radio Valve Co., Ltd. (England). — [3] J. opt. Soc. America **37**, 155 (1947). J. van Calker

0,61 bis 9,15 ppm Rhodium lassen sich nach W. D. Jacobs[1] spektralphotometrisch mit *N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-dithio-oxamid* bestimmen. Man arbeitet in 7,5 m salzsaurer Lösung, erhitzt zur Farbentwicklung 1 Std lang mit einem Überschuß 0,2%iger Reagenslösung in 95%igem Äthylalkohol auf 90° C und photometriert bei 420 nm. Andere Platinmetalle stören. Ruthenium und Osmium lassen sich jedoch als Tetroxyde abdestillieren. Für Platin, Palladium und Iridium können Korrekturen bei der Photometrierung angebracht werden. Die Arbeitsweisen sind im Original beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 514—516 (1960). Univ. Athens, Ga. (USA).
Klaus Brodersen

Die Trennung von je 50 μg bis je 5—10 mg Rhodium und Iridium läßt sich nach G. G. Tertipis und F. E. Beamish[1] mit Hilfe von *Kupferpulver* ausführen. Man erhitzt 30 ml (bei Mikromengen 20 ml) 1 n salzsaurer Probelösung auf 80 bis 85° C, setzt frisch reduziertes Kupferpulver zu, läßt 1 Std unter gelegentlichem Umrühren bei 91—93° C stehen (wobei das Volumen durch Wasserzugabe konstant gehalten wird), fügt nach 30 min nochmals 200 mg Kupferpulver zu und kann das Rhodiummetall mit einem A2-Tiegel abfiltrieren, während das Iridium in niederer Oxydationsstufe im Filtrat erscheint.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 486—489 (1960). Univ. Toronto, Ontario (Canada).
Klaus Brodersen

Zur spektralphotometrischen Palladiumbestimmung eignet sich nach Untersuchungen von W. D. Jacobs[1] das *N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-dithio-oxamid*. Das Reagens bildet — im Überschuß zugesetzt — in 4,8 m salzsaurer Lösung einen 1:2-Komplex, der im Gegensatz zum 1:1-Komplex stabil ist. Der 1:2-Komplex absorbiert bei 427 nm. Relativ große Mengen Pt^{4+}, Rh^{3+}, Ir^{4+}, Au^{3+}, Co^{2+} und Ni^{2+} stören ebensowenig wie kleinere Mengen Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+} und Os^{4+}. Das Beersche Gesetz ist gültig von 0,2—8 ppm. Man verwendet eine 0,1%ige Reagenslösung in 95%igem Äthylalkohol.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 512—513 (1960). Univ. Athens, Ga. (USA).
Klaus Brodersen

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Ein einfaches Verfahren zur Mikroanalyse von organischen Verbindungen läßt sich nach E. Malý[1,2] auf die Tatsache gründen, daß Kohlenwasserstoffe oder auch Stoffe, die C, H, O oder C, H, N enthalten, bei Temperaturen von etwa 1000° C ihren gesamten Wasserstoffgehalt elementar abspalten. Der Wasserstoff diffundiert

bei der hohen Temperatur durch die Wand des Quarzgefäßes, in das die Substanz eingeschlossen ist; der Gewichtsverlust des Gefäßes entspricht also dem Wasserstoffgehalt der Verbindung, während C, O und N elementar oder in Form von Verbindungen in dem Gefäß verbleiben und als Rückstand gewogen werden. Bei der Analyse von *Naphthalin, Benzol, Heptan, α-Naphthol, Diphenylamin* ergaben sich für den Wasserstoff Werte, die um etwa 0,3—0,4% niedriger lagen als die berechneten Gehalte, die Werte für C, C + O bzw. C + N waren dementsprechend um den gleichen Betrag zu hoch. Das Verfahren kann wegen seiner einfachen Durchführung zur ersten Orientierung über die Zusammensetzung einer Verbindung empfohlen werden. — *Ausführung.* Auf den Boden eines Quarzkölbchens (Größe und Form siehe Abb. 1) von etwa 0,3 g Gewicht bringt man ungefähr 3 mg von der zu untersuchenden Substanz ein. Nach dem Zuschmelzen der verengten Öffnung des Kölbchens durch eine kleine Sauerstoffflamme wägt man das Kölbchen erneut. Beim Zuschmelzen der Öffnung hält man das Kölbchen mit den Fingern unter Benützung von Schweißschutzbrillen seitlich an die Flamme. Die Benützung einer elektrischen Bogenflamme ist möglich. Dann wird das Kölbchen in einen elektrischen Tiegelofen gestellt und die Temperatur langsam auf 1000° C erhöht. Man beläßt etwa 7 Std bei dieser Temperatur und wägt nach vollkommenem Abkühlen. Das Erhitzen im Ausmaß von 7 Std und das Wägen werden wiederholt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist (meist genügt dreimaliges Wägen). Bei Einwaagen, die 3 mg übersteigen, insbesondere bei sauerstoffhaltigen Stoffen und bei Benützung eines Kölbchens der angegebenen Größe, steigt die Gefahr des Springens des Kölbchens. Bei Verwendung von Mikrowagen, die bei einer Tragfähigkeit bis zu 0,5 g $1 \cdot 10^{-7}$ g zu unterscheiden gestatten, könnte die Einwaage des analysierten Stoffes 10mal verringert werden. Dadurch wäre die Gefahr des Springens des Kölbchens auf ein Minimum verringert und die Diffusionsdauer könnte verkürzt werden. Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen wird empfohlen, bis zur vollkommenen Abkühlung des Kölbchens mit Schutzbrille zu arbeiten.

Abb. 1
Quarzkölbchen zur Mikroanalyse durch Pyrolyse nach E. Malý

[1] Malý, E.: Chem. Zvesti **9**, 518—520 (1955) [Slowakisch]. (Mit russ. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Bratislava (ČSR). — [2] Malý, E.: nicht veröffentlicht.

A. Kurtenacker

Zur Bestimmung des Tritiumgehaltes organischer Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen, verwenden M. L. Whisman, B. H. Eccleston und F. E. Armstrong[1] die *Flüssigkeits-Scintillationszählung.* Die Verff. verwenden einen Packard Tri-Carb-Zähler (Mod. 314), 5 dram-Fläschchen, 25—500 μl Probe und eine Scintillationslösung, die 5 g 2,5-Diphenyloxazol und 0,1 g 1,4-Di[2-(5-phenyloxazolyl)]benzol im Liter Toluol enthält. Man bringt 15 ml der Scintillationslösung in jede von 2 Fläschchen, fügt einen Probeanteil zu, der 5000—10000 Imp./min ergibt, setzt tritiertes Toluol als Standard zu (wobei insgesamt nicht mehr als 300000 Imp./min erhalten werden sollen), hält alles 1—2 Std bei —10° C und zählt jede Probe 3—10 min lang.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 484—486 (1960). U.S.Dept. of Int., Bur. a. Mines, Bartlesville, Okla. (USA).

Klaus Brodersen

Nachweis für Kohlenstoff. Um geringe Mengen Kohlenstoff in Verbindungen oder auch in elementarer Form nachzuweisen, erhitzen T. Momose, Y. Ueda und Y. Mukai[1] die Probe mit Natriumamid unter Zusatz von Natriumchlorid und Zinkstaub, wobei Natriumcyanid entsteht, welches in Berlinerblau übergeführt

wird. Positive Reaktion wird erhalten bei Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Phenolen, Aldehyden, Ketonen, Carboxylsäuren, N-Verbindungen, S-Verbindungen und Zuckern. Die Nachweisgrenze beträgt (in μg) bei Resorcin 50, Acetanilid 35,5, Glucose 40, Kohlenstoff 75, Anthrachinon 40 und $KHCO_3$ ebenfalls 40. Eine Anzahl von Substanzen, die in Mengen von 5—1000 mg auf 300 μg Resorcin zugemischt wurden, wie Alkalisalze, Zn, Mg, Fe, PbO, Cr_2O_3, Bi_2O_3, Al_2O_3, HgO, As_2O_3, Sb_2O_3 $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, Sulfite, Sulfate und Thiosulfate stören die Reaktion nicht.

[1] Jap. Analyst **9**, 352—354 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyushu (Japan). G. Denk

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen empfehlen R. S. Juvet und J. Chiu[1], die Probe in einem sauerstoffgefüllten Kolben zu verbrennen und das gebildete Kohlendioxyd acidimetrisch zu titrieren. Die Bestimmung dauert etwa 20 min. Die Fehler der Testanalysen schwanken zwischen $-0{,}44\%$ und $+0{,}82\%$ absolut. — *Arbeitsweise.* Es wird ein 500 ml-Erlenmeyer-Kolben verwendet, der mit einem Stopfen verschlossen wird. In den Bohrungen des Stopfens befinden sich 2 Glasrohre (15 cm lang und 4 mm ⌀), die innen Platindrähte (als Stromzuführung) enthalten. Zwischen den beiden Zuführungen befindet sich eine Spirale aus einem 15 cm langen Chromnickeldraht (Widerstand 5 Ohm). Am unteren Ende der Glasrohre sind außerdem 2 kurze Platindrähte angeschmolzen, die als Haltevorrichtung für eine kleine Glaswollmatte dienen. — 3 bis 25 mg Probe werden auf die Glaswollmatte gebracht. Dann gibt man in den Erlenmeyer-Kolben 25 ml einer 0,5 n carbonatfreien Natronlauge, leitet 2—3 min Sauerstoff ein und verschließt den Kolben. Man verbrennt die Probe, indem man an die Zuführungsleitungen eine Spannung von 16 Volt anlegt. Nach der Verbrennung schüttelt man 5 min, neutralisiert die Hauptmenge der Lauge durch Zugabe von 10 ml 1 n Salzsäure, bringt dann durch sorgfältigen Zusatz von verd. Salzsäure auf den Umschlagspunkt von Phenolphthalein, Thymolblau oder Kresolrot-Thymolblau-Mischindicator und titriert schließlich aus einer Mikrobürette mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange-Indigocarmin. Blindwerte sind zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 130—131 (1960). Noyes Chem. Lab., Univ., Urbana, Ill. (USA). G. Kainz

Die Wirksamkeit von Verbrennungskatalysatoren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen wird von J. Horáček, J. Körbl und V. Pechanec[1] untersucht. Als Testsubstanz wird Methan im Gemisch mit Sauerstoff (4 Vol-%) verwendet und die niedrigste Temperatur festgestellt, bei der die Oxydation des Methans zu Kohlendioxyd und Wasser quantitativ verläuft. Auf Grund der festgestellten Wirksamkeit werden die untersuchten 28 Katalysatoren in zwei Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe umfaßt jene Katalysatoren, die Methan unterhalb 500° C quantitativ verbrennen, die zweite Gruppe diejenigen Stoffe, die nicht einmal bei 650° C quantitative Oxydation zu gewährleisten vermögen. Am wirksamsten ist im Test mit Methan das Kobalt(II, III)-oxyd, dargestellt durch Fällen und Glühen, oder Kobalt(III)-oxyd mit Silber[2]. Weniger wirksam ist dieser Katalysator auf Trägersubstanzen[3]. Hoch wirksam ist auch Eisen(III)-oxyd mit oder ohne Silber[2] und gleichfalls Kupfer(II)-oxyd, dargestellt durch Fällung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 294—298. Tschechoslovak. Akad. Wiss. und Forschungsinst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag (ČSR). — [2] Horáček, J. und J. Körbl: Chem. and Ind. **1958**, 101; vgl. diese Z. **163**, 202 (1958). — [3] Večeřa, M., D. Šnobl und L. Synek: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 9; vgl. diese Z. **163**, 384 (1958). H. Garschagen

Eine Wägecapillare für flüchtige Substanzen zur C-, H- und N-Bestimmung wird von T. Mitsui und Ch. Furuki[1] angegeben. Die Capillare besteht aus durchsichtigem Quarz und ist 70 mm lang; der Innendurchmesser beträgt 0,5 mm, der Außendurchmesser 3,5 mm. In der Mitte der Capillare befindet sich ein zusammengefalteter Platindraht (0,07 mm ⌀, 80 mm lang). Der Gewichtsverlust bei flüchtigen Proben ist gering; bei Methanol z. B. beträgt der Verlust etwa 1,6 μg/min. Bei der N-Bestimmung wird die Wägecapillare zunächst zusammen mit einem Eisenkern am äußeren Ende des Verbrennungsrohres gelagert. Nach dem Ausspülen des Rohres schiebt man die Wägecapillare mit Hilfe eines Magneten zum Langbrenner vor.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 169—174. Univ. Kyoto (Japan). G. Kainz

Stickstoff. *Eine Mikromethode zur Bestimmung in organischen Verbindungen* wird von M. Večeřa und L. Synek[1] angegeben. Als Verbrennungskatalysator wird Co_3O_4 auf Korund verwendet. Dieses Präparat ist oxydativ wirksamer als das heute meist übliche grobe Kupferoxyd. Um die Probe unmittelbar im Platinschiffchen verbrennen zu können, wird dem Spülgas (Kohlendioxyd) Sauerstoff beigemischt (Prinzip von J. Unterzaucher). Die Dauer einer Analyse beträgt 30 min. Die gefundenen Werte liegen innerhalb der üblichen Toleranzgrenze. — *Herstellung der Oxydationsschicht.* 35 g Korund (Korngröße 0,5 mm) werden in einer Porzellanschale mit 20 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ erwärmt. Nach Verdampfen des Kristallwassers erhitzt man auf 600—650° C. Dann gibt man das Oxyd in ein Quarzrohr und erhitzt unter Durchleiten von Sauerstoff 3—4 Std auf 600—700° C. Man kann Co_3O_4 auch durch Zersetzung von Kobaltoxalat herstellen. Hierzu werden 88 g Oxalsäuredihydrat in 300 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 145 g Kobaltnitrat ($\cdot 6H_2O$) in 200 ml Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Kobaltoxalat wird getrocknet und auf 500—600° C erhitzt. — *Apparatur.* Diese besteht aus einem Kohlendioxyd-Entwickler, einem Elektrolysator (zur Erzeugung von Sauerstoff) nach Cropper[2], einem Quarzverbrennungsrohr und einem Azotometer. Um das Verbrennungsrohr schneller luftfrei spülen zu können, wird eine Umkehrspülung benutzt. Die Füllung besteht aus grobem Kupferoxyd (100 mm) — Co_3O_4 (20 mm) — grobem Kupferoxyd [10 (+ 60) mm]. Sie wird auf 700—750° C erhitzt. Das zur Reduktion der Stickoxyde dienende Kupfer ist endständig angeordnet.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 208—219. VÚOS, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Cropper, F. R., R. H. Reed u. R. Rothwell: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 223; vgl. diese Z. **145**, 354 (1955). G. Kainz

Für die Submikrobestimmung von tertiärem Stickstoff in organischen Verbindungen schlagen R. Belcher, M. K. Bhatty und T. S. West[1] ein weniger zeitraubendes Verfahren als das nach Herzig-Meyer vor, für das Mikro-[2] und Submikro-Arbeitsweisen[3] angegeben worden sind. Die Substanz wird mit Methyljodid zum quaternären Ammoniumjodid umgesetzt. Die wäßrige Lösung wird durch einen stark basischen Anionenaustauscher geschickt und in das Hydroxyd umgewandelt, das acidimetrisch titriert werden kann. Diese Methode ist auf $\pm 0{,}3\%$ genau. — *Arbeitsweise. Vorbereitung der Austauschersäule.* In ein 1 cm weites Pyrexrohr mit Auslaßhahn gibt man einen Glaswollepfropfen und ein wenig Wasser und trägt Amberlite IRA-400 (OH^-, 60—80 mesh) bis zu einer Höhe von 3,5 cm ein. Darüber kommt wieder ein Glaswollepfropfen. Mit einer Geschwindigkeit von 1 Tr./5 sec schickt man jetzt 100 ml 4%ige Natronlauge durch und wäscht mit etwa 1,5 l Wasser alkalifrei. 12 ml Eluat sollen dann höchstens 5 μl 0,01 n Schwefelsäure verbrauchen. — *Verfahren.* 50 μg der zu untersuchenden Substanz werden in einem 5 ml-Erlenmeyer-Kölbchen mit 10 Tr. Methyljodid aus einer

Pipette versetzt. Man schüttelt sachte um, bedeckt das Kölbchen mit einem Filter und setzt auf ein Wasserbad von 40° C, wobei das überschüssige Methyljodid verdampft. Den Rückstand nimmt man in 1 ml Wasser auf und überführt auf die Säule. Das Kölbchen wird mit 3mal 1 ml und 4mal 2 ml Wasser nachgespült. Das Eluat sammelt man in einem 20 ml-Kolben und titriert nach Zusatz von 4 Tr. Methylrot und 3 Tr. Methylenblau (0,01%ige alkoholische Lösungen) mit 0,01 n Schwefelsäure. Es werden Blindproben titriert, die auf 1 μl Maßlösung übereinstimmen sollen. Ein austitrierter Blindwert wird als Farbvergleich benutzt. 1 μl 0,01 n Schwefelsäure entspricht 0,1401 μg N.

[1] J. chem. Soc. (London) **1960**, 2473—2475. Univ. Birmingham (England). — [2] Herzig, J., u. H. Meyer: Mh. Chem. **18**, 379 (1897); vgl. diese Z. **37**, 693 (1898). — Vieböck, F., u. C. Brecher: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930); vgl. diese Z. **88**, 137 (1932). — [3] Belcher, R., M. K. Bhatty u. T. S. West: J. chem. Soc. (London) **1958**, 2393; vgl. diese Z. **165**, 463 (1959). Margot Zimmermann

Eine statistische Bewertung der Kjeldahlschen Methode wurde von K. Eckschlager[1] vorgenommen. Zur Bewertung der Analysen *einer* Substanz wird die vereinfachte Formel $s = 0{,}886 \cdot \bar{R}$ benützt. Darin bedeutet s die Standardabweichung und $\bar{R}$ die mittlere Abweichung der einzelnen Ergebnisse vom Mittelwert. Werden die Analysen von Proben *verschiedener Zusammensetzung* bewertet, so müssen die Ergebnisse für jede einzelne Substanz gesondert verarbeitet werden, da die Standardabweichung in der Regel vom Absolutwert des Analysenergebnisses abhängt. In solchen Fällen kann man auch die Regressionsmethode heranziehen (vgl.[2]). Zum Vergleich des gefundenen Mittelwerts ($\bar{x}$) mit dem theoretischen Wert (μ) wird die Studentsche Formel: $t = (\mu - \bar{x}) \sqrt{u}/s$ empfohlen (u: Anzahl der durchgeführten Analysen; s: Standardabweichung). Bei der Kjeldahl-Bestimmung ergibt sich, daß kein systematischer Fehler vorhanden ist.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 987—992 (1960). Léčiva, Werk 04, Prag (ČSR). — [2] Večeřa, M., u. D. Šnobl: Chem. Listy **51**, 1482 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 636 (1958); vgl. diese Z. **161**, 278 (1958). G. Kainz

Die direkte Mikrobestimmung von Sauerstoff nach J. Unterzaucher[1] wurde von S. Sakamoto, K. Tanikawa, K. Sakurai und K. Watanabe[2] erneut überprüft und als brauchbarste Methode der Sauerstoffbestimmung befunden. Als Änderung wird vorgeschlagen, zur Reinigung des Spülgases (Stickstoff) eine alkalische Pyrogallollösung und reduziertes Kupfer zu verwenden sowie eine Temperatur des Kohlenkontaktofens von 1120° C zu benutzen.

In einer weiteren Arbeit befassen sich die gleichen Autoren[3] mit der Kohlenkontaktschicht und bestätigen, daß eine mit Platin imprägnierte Kohlenschicht nur auf 950° C erhitzt werden muß.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 111—112 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo und ITSUU-Lab., Tokyo (Japan). — [3] Sakamoto, S., K. Tanikawa, K. Sakurai u. K. Watanabe: J. pharmac. Soc. Japan **80**, 113—116 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) G. Kainz

Zur Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen benützen A. Steyermark, R. R. Kaup, D. A. Petras und E. A. Bass[1] eine modifizierte Schöniger-Verbrennung. Hierbei wird die Probe unter Zusatz von Natriumperoxyd verbrannt (vgl. auch B. Senkowski, E. G. Wollish und E. G. E. Shafer[2].) Das gebildete Fluorid wird mit Thoriumnitrat unter Verwendung eines photoelektrischen Filterphotometers titriert (vgl. auch T. S. Ma und J. Gwirtsman[3]). Stickstoff, Halogen und Schwefel in der Probe stören nicht. Bei Anwesenheit von As, Hg und P

muß das Fluorid vorher durch Destillation abgetrennt werden. — *Arbeitsweise. a) bei Abwesenheit von Hg, P und As.* 1—6 mg Probe (Fluorgehalt zwischen 0,5 und 0,7 mg) werden mit 15—20 mg Natriumperoxyd vermischt, in ein Filterpapier gegeben und in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, der 20 ml dest. Wasser enthält, nach SCHÖNIGER verbrannt. Nach der Verbrennung schüttelt man kräftig um und läßt 15 min stehen. Dann füllt man in einem Meßkolben auf 450 ml auf, stellt auf p_H 3,0 ($\pm$ 0,05) ein, gibt 2 ml einer 0,035%igen Lösung von Natriumalizarinsulfonat hinzu und titriert mit einer 0,01 n Thoriumnitratlösung. — *b) Bei Anwesenheit von Hg, P und As.* Die Probelösung (nach der Verbrennung) wird in die Destillationsvorrichtung nach T. S. MA und J. GWIRTSMAN[3] gebracht und mit 20 ml 70—72%iger Perchlorsäure sowie mit 25 ml Silberperchloratlösung (25%ig) versetzt. Dann erhitzt man auf 135 $\pm$ 2° C und sammelt das Destillat in einem 250 ml-Meßkolben. Man verdünnt auf 450 ml, puffert auf p_H 3 und titriert wie oben.

[1] Microchemic. J. **3**, 523—527 (1959). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1574 (1959); vgl. diese Z. **174**, 447 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **29**, 140 (1957); vgl. diese Z. **158**, 220 (1957). G. KAINZ

Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen wird von I. LYSYJ[1] angegeben: hierbei wird das bei der Verbrennung gebildete Chlorid mit dem Quecksilbersalz von Chloranilsäure umgesetzt. Die in Freiheit gesetzte, stark gefärbte Chloranilsäure weist bei 530 und 305 nm je ein Absorptionsmaximum auf, das photometriert wird. Bei 530 nm ist das Beersche Gesetz zwischen 0,25 und 12 mg Chlorid/100 ml erfüllt, bei 305 nm zwischen 0,025 und 0,25 mg/100 ml. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in einem 250- oder 500 ml-Erlenmeyer-Kolben nach SCHÖNIGER verbrannt (vgl. auch I. LYSYJ und J. E. ZAREMBO[2]). Als Absorptionslösung dienen 25 ml 6%ige Wasserstoffperoxydlösung und 25 ml 6%ige Ammoniumhydroxydlösung. Nach der Verbrennung engt man die Lösung auf 10—15 ml ein. Zur verbleibenden Lösung setzt man 300 mg Quecksilberchloranilat, 50 ml Methoxyäthanol und 5 ml 1 n Salpetersäure hinzu, füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf, schüttelt 10 min und mißt die Farbintensität nach 15 min bei 530 bzw. 305 nm gegen einen Reagentienblindansatz.

[1] Microchemic. J. **3**, 529—536 (1959). Food Machinery and Chem. Corp., Princeton, N. J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 428 (1958); vgl. diese Z. **166**, 49 (1959). G. KAINZ

2. Qualititative und quantative Analyse

Ein Verfahren zur routinemäßigen, quantitativen Analyse kleinster Mengen von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, mit Lithium-Aluminiumtritid beschreiben D. J. CHLECK, F. J. BROUSAIDES, W. SULLIVAN und C. A. ZEIGLER[1]. Sie machen sich die Kenntnis zunutze, daß Lithiumaluminiumhydrid mit dem aktiven Wasserstoff vieler *organischer Verbindungen* unter Freisetzen von Wasserstoff reagiert. Bringt man die zu analysierende Substanz in eine Lösung von Lithiumaluminiumtritid mit einer spezifischen Aktivität von $5—20 \cdot 10^{-4}$ mc/mMol ein, so kann man das entwickelte Tritium zählen. — *Ausführung.* 15 ml einer etwa 0,2 m Lithiumaluminiumtritidlösung (in Diäthylcarbitol) mit einer spezifischen Aktivität von 2,5 mc/mg wurden in das Reaktionsgefäß eingetragen und das Zählergas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 ml/min durchgelassen, dann die zu analysierende Probe in Tetrahydrofuran zugegeben und 10 min lang gezählt. Es war dabei nicht nötig, eine bestimmte, sondern nur eine genügend hohe spez. Aktivität der Lithiumaluminiumtritidlösung anzuwenden. Bei der Untersuchung von *n-Butanol,*

Benzoesäure, *Anilin* und *Wasser* erhielt man jeweils eine lineare Reaktionskurve; je höher die spezifischen Aktivitäten, desto kleiner sind die Fehler. Die äußerste theoretische Empfindlichkeit beträgt etwa 10^{-8} mMol aktive Wasserstoffverbindung. Die Wirksamkeit der Methode läßt sich noch dadurch steigern, daß man die Verbindung, die den aktiven Wasserstoff enthält, verdampft und den Wasserstoff über festes Lithiumaluminiumtritid leitet, wonach man das freie Tritium zählt und auf die Menge der aktiven Wasserstoffverbindung bezieht. Ein modifiziertes Verfahren (mit CuO) dient zur Auffindung eines Kohlenwasserstoffs.

[1] Int. J. appl. Radiat. **7**, 182–185 (1960). Tracerlab Inc., Waltham, Mass. (USA).
LISELOTT JOHANNSEN

Zur Bestimmung von Organoalkaliverbindungen lassen A. F. CLIFFORD und R. R. OLSEN[1] die Probelösung in eine ätherische Jodlösung einfließen, wobei je Mol Arylalkali 1 Mol Jod verbraucht wird. Das überschüssige Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Das Verfahren, welches gut reproduzierbare Werte liefert, kann auch für die Analyse organischer Magnesium- und Bleiverbindungen verwendet werden. — *Ausführung.* Man läßt die Probelösung unter kräftigem Rühren in eine 0,6 n ätherische Jodlösung tropfen, die mit 20 ml wasser- und peroxydfreiem Äther verdünnt wird, wobei je Mol Arylalkaliverbindung mindestens 2 Mol Jod vorgelegt werden müssen. Die Reaktion wird unter Stickstoff durchgeführt. Nach 3 min verdünnt man mit 25 ml Wasser, welches mit Salzsäure auf p_H 5 gebracht wird, fügt 3 g KJ hinzu und titriert mit wäßriger Thiosulfatlösung gegen Stärke.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 544–546 (1960). Univ. Lafayette, Ind. (USA).
G. DENK

Zur gaschromatographischen Bestimmung von C_4- und leichteren Kohlenwasserstoffen empfehlen T. A. MCKENNA jr. und J. A. IDLEMAN[1] eine 3 m-Kolonne (⌀ 0,64 cm) mit 23% einer Mischung aus Glutarsäurenitril und Propylencarbonat (30:70) auf Chromosorb (Johns-Manville, 40–50 mesh). Verff. erhalten mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer 154 B und 2 mV-Schreiber bei 18–23° C gute Trennungen von *Isobutan*, *1-Buten*, *Isobuten*, *trans-2-Buten* und *cis-2-Buten*, die in der genannten Reihenfolge aus der Kolonne austreten. Als Trägergas dient Helium.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2000–2003 (1959). Firestone Synthetic Rubber and Latex Co., Orange, Tex. (USA).
MARGOT ZIMMERMANN

Der Nachweis primärer Halogenalkyle kann nach F. FEIGL, V. ANGER und D. GOLDSTEIN[1] dadurch erfolgen, daß man mit Natriumthiosulfat auf 160–180° C erhitzt, wobei Schwefeldioxyd abgespalten wird. Dieser Effekt beruht auf der Bildung und pyrolytischen Zersetzung von sogenannten Bunteschen Salzen. Der Nachweis ist nicht unmittelbar anwendbar in Gegenwart saurer oder durch Umlagerung potentiell saurer Verbindungen sowie von Halogenverbindungen, die durch Hydrolyse Halogenwasserstoff abspalten. — *Arbeitsweise.* In ein Mikroproberöhrchen bringt man eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz (oder 1 Tr. deren ätherischer oder alkoholischer Lösung), setzt einige Zentigramm kristallwasserhaltiges oder anhydrisches Natriumthiosulfat zu und hängt die Proberöhre in ein auf 100° C erwärmtes Glycerinbad ein, dessen Temperatur allmählich gesteigert wird. (Hierbei schmilzt das Thiosulfat in seinem Kristallwasser und verliert dieses bei etwa 120° C.) Wenn die Temperatur des Glycerinbades 140° C erreicht hat, wird auf das offene Ende des Proberöhrchens ein Scheibchen mit 10%iger Wasserstoffperoxydlösung befeuchtetes Kongopapier gelegt. Der positive Ausfall des Nachweises wird daran erkannt, daß bei 160 bis

180° C auf dem roten Papier ein blauer Fleck entsteht. Es sind nachweisbar: 10 μg *α-Bromacetophenon*, 5 μg *p-Amino-α-chloracetophenon*, 5 μg *Chloracetamid* und 100 μg *Epichlorhydrin*.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 231—234. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien) und Fa. Loba-Chemie, Wien (Österreich). H. Garschagen

Trennung der gesättigten C_8-Alkohole mit Hilfe der Gaschromatographie. In Fortsetzung ihrer Arbeiten über die gaschromatographische Trennung von isomeren Alkoholen[1] haben D. Kallina und F. Kuffner[2] von den 89 möglichen Strukturisomeren 15 C_8-Alkohole dargestellt und untersucht. Es handelt sich um *Octanol-1* (I), *2-Äthylhexanol-1* (II), *Octanol-2* (III), *2-n-Propyl-pentanol-1* (IV), *Octanol-4* (V), *2-Methylheptanol-1* (VI), *Octanol-3* (VII), *2-Methylheptanol-5* (VIII), *4-Äthylhexanol-2* (IX), *3-Äthylhexanol-4* (X), *3-Methylheptanol-3* (XI), *2,3,4-Trimethylpentanol-3* (XII), *4-Methylheptanol-3* (XIII), *2,2,4-Trimethylpentanol-3* (XIV), und *2,2,4-Trimethylpentanol-4* (XV). Es werden dieselben Säulen wie früher[1] angewendet, nämlich Celite 545 mit Polyäthylenglykol, Ricinusöl oder Lanolin imprägniert. Die besten Trennungen werden mit der Polyäthylenglykolkolonne erhalten. Bei 163° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l N/Std können alle Paare außer II von IV und VIII von XIII getrennt werden. I, II, III, V, VI und VII können nebeneinander nachgewiesen werden. Bei einem Gemisch aus allen 15 Komponenten erscheinen im Chromatogramm jedoch nur 10 Zacken. An der Ricinusölkolonne geben die 6 oben genannten Komponenten ebenfalls 6 Zacken, alle 15 bei 145° C und 1,3 l N/Std 10 Zacken. Andere Mischungen geben durchweg weniger Zacken als Komponenten vorhanden sind.

[1] Kuffner, F., u. D. Kallina: Mh. Chem. **90**, 463 (1959); vgl. diese Z. **174**, 286 (1960). — [2] Mh. Chem. **91**, 289—293 (1960). Organ.-chem. Inst., Univ. Wien. Margot Zimmermann

Der Einfluß mehrerer organischer Lösungsmittel auf die früher beschriebene[1] turbidimetrische Bestimmung von tertiärem Butylalkohol wird von M. R. F. Ashworth[2] untersucht. Die Ergebnisse des Verf. zeigen, daß die meisten Lösungsmittel ohne wesentlichen Einfluß sind. Besonders günstige Eichkurven werden in 50—70%iger Essigsäure erhalten.

[1] Ashworth, M. R. F.: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 506; vgl. diese Z. **174**, 58 (1960). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 175—182. Univ. Saarbrücken. H. Garschagen

Gemische aus Diboran, Trimethylboran und Methyldiboranen lassen sich nach G. R. Seely, J. P. Oliver und D. M. Ritter[1] auf 1—2% genau analysieren. Die Verff. arbeiten mit einer früher beschriebenen Säule[2] aus pulverisiertem Firebrick mit Mineralöl als stationärer Phase und Helium als Trägergas bei 0° C.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1993—1955 (1959). Univ. Seattle, Wash. (USA). — [2] Parsons, T. D., M. B. Silverman u. D. M. Ritter: J. Amer. chem. Soc. **75**, 5091 (1957). Klaus Brodersen

Eine Arbeitsmethode zur schnellen halbquantitativen Bestimmung von flüchtigen Aldehyden, Ketonen und Säuren beschreibt J. W. Ralls[1]. Abkömmlinge flüchtiger Verbindungen werden mit Reagentien in Glascapillaren erhitzt, die dabei entstehenden flüchtigen Substanzen werden direkt in einen Gaschromatographen geleitet. 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) werden mit einem Überschuß von α-Ketoglutarsäure 10 sec bei 250° C erhitzt, Kaliumsalze der C_1—C_6 einbasischen, aliphatischen Säuren werden mit Kaliumäthylsulfat bei 300° C zur Reaktion gebracht, wobei Äthylester entstehen. Diese Methode wird besonders

für Spurenanalysen in großen Volumina Wasser empfohlen. Es wird eine Genauigkeit von 10—20% erreicht. — Als Gaschromatograph wurde ein handelsübliches Gerät mit 4 Hitzdrähten in Verbindung mit einem 1 m V-Schreiber benutzt. Die Arbeitsweise ist im einzelnen beschrieben. Tabellen und Chromatogramme belegen die erzielten Ergebnisse.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 332—336 (1960). Western Reg. Res. Lab., Albany, Calif. (USA). D. Jentzsch

Erfahrungen über die Bestimmung von Citronellol in Mischung mit Geraniol teilt der *Unterausschuß für ätherische Öle des Ausschusses für analytische Methoden*[1] mit. Die gebräuchlichen Verfahren der Behandlung mit Ameisensäure verschiedener Konzentration werden mit der Gas-flüssig-Chromatographie verglichen. Da keine der 4 untersuchten Formylierungs-Methoden befriedigende Ergebnisse erzielt, die Gaschromatographie aber brauchbar erscheint, wird dieses Verfahren zur weiteren Erforschung empfohlen.

[1] Analyst **84**, 690—691 (1959). B. Rossmann

Zum Nachweis von Dialkyl- und Arylalkylketonen mit der Gruppe R-CO-CH_2- empfehlen E. Sawicki, J. Noe und T. W. Stanley[1] folgenden neuen Test: Zu 1 ml einer 1%igen Lösung von *2,2'-Dinitrodiphenyl* in Dimethylformamid gibt man 1 Tr. (0,02 ml) der in Dimethylformamid gelösten Probe bzw. eine kleine Menge der Substanz ohne Lösungsmittel. Nach Zugabe von 1 Tr. 10%iger wäßriger Tetraäthylammoniumhydroxydlösung bildet sich innerhalb kurzer Zeit eine blaue oder violette Färbung mit einem Absorptionsmaximum zwischen 560 und 590 nm aus. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird für etwa 50 Ketone angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 286—290. U.S. Depart. Health, Educat., Cincinnati, Ohio (USA). H. Garschagen

Zur direkten Bestimmung gesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen bromieren T. N. Mehta, M. S. Murty und P. M. Meshramkar[1] die in trockenem Äther gelösten Fettsäuregemische aus Fetten bei —5° C. Das in Äther gelöste Brom wird tropfenweise zugesetzt bis die rote Farbe beständig ist. Nach 3 Std wird der Überschuß an Brom mit einem Kristall Natriumthiosulfat weggenommen. Darauf wird die dreifache Menge des Fettsäuregewichtes an mit Methanol befeuchtetem Harnstoff zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Die gebildeten Addukte werden über ein Glassinterfilter filtriert und mit Äther ausgewaschen. Die Zersetzung der Addukte erfolgt mit warmem, angesäuertem Wasser. Die freigesetzten Fettsäuren werden mit Äther extrahiert und gravimetrisch bestimmt. Die Methode wird mit dem Bleisalzverfahren und der Bertramschen Oxydationsmethode[2] an verschiedenen Beispielen *(Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Ricinusöl, Chaulmoograöl)* verglichen und liefert gute Ergebnisse.

[1] Indian J. appl. Chem. **22**, 218—220 (1959). Laxminarayan Inst. Technol., Nagpur Univ. (Japan). — [2] Vgl. auch diese Z. **88**, 381 (1932). B. Rossmann

Ein Nachweis für Alkyl- und Arylester von anorganischen Säuren wurde von F. Feigl und V. Anger[1] entwickelt. Diese Verbindungen geben beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat auf 170—180° C Schwefeldioxyd, das mit Kongopapier und Perhydrol nachgewiesen wird. Der Test ist nicht anwendbar in Gegenwart von primären Alkylhaliden, freien Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Aminsalzen; diese geben beim Erhitzen mit Natriumthiosulfat ebenfalls Schwefeldioxyd. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in einem Mikroteströhrchen mit einigen Zehntelgramm Natriumthiosulfat ($\cdot 5H_2O$) vermischt und langsam (in einem Glycerinbad) auf 180° C erhitzt.

Wenn das Hydratwasser verdampft ist, wird ein Streifen Kongopapier, der mit 3%iger Wasserstoffperoxydlösung befeuchtet ist, auf die Mündung des Teströhrchens gelegt. Blaufärbung zeigt Schwefeldioxyd und damit einen positiven Test an (vgl. auch S. 373).

[1] Chemist-Analyst **49**, 13—14 (1960). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien) und Loba-Chemie, Wien (Österreich). G. Kainz

Die Bestimmung von Monoglyceriden im Gemisch mit freien Fettsäuren, Di- und Triglyceriden nehmen A. G. McInnes, N. H. Tattrie und M. Kates[1] mit Hilfe der Gas-flüssig-Chromatographie vor. Das Glyceridgemisch wird mesyliert, und mit Natriumjodid werden die Dimesylderivate der Monoglyceride in die Allylester übergeführt. Dabei reagieren nur die Monoglyceride. Die Allylester werden dann gaschromatographisch getrennt und an Hand der Peakhöhen (C_8—C_{12}) oder der Flächengröße (C_{14}—C_{18}) bestimmt. In einem Gemisch von α- und β-Monoglyceriden können die β-Isomeren nach Entfernung der α-Verbindungen durch Oxydation mit Perjodsäure direkt allein bestimmt werden. — *Ausführung.* 100 mg des Gemisches löst man in einem trockenen Reagensglas in 1 ml alkohol- und wasserfreiem Chloroform, fügt 0,1 ml wasserfreies Pyridin zu und kühlt im Eisbad auf 0° C. Nach Zugabe von 0,1 ml dest. Methansulfonsäurechlorid mischt man gut durch und läßt über Nacht bei 0° C stehen. Am nächsten Tag gießt man die Mischung in 100 ml eiskaltes Wasser und spült mehrmals mit Chloroform nach. In einem 250 ml-Scheidetrichter wird die wäßrige Phase mit 3mal 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und bei 35° C in einem Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Den Rückstand trocknet man im Vakuumexsiccator über P_2O_5 2 Std lang, löst ihn in wasserfreiem Aceton und überführt die Lösung quantitativ in ein Pyrexrohr (22×6 cm). Man füllt im Stickstoffstrom auf genau 1 ml auf, gibt 1 ml 25%ige Natriumjodidlösung in wasserfreiem Aceton zu und schmelzt das Rohr ab. Es wird 2 Std auf 100° C erhitzt. Danach spült man den Inhalt mit Wasser und Äther in einen 250 ml-Scheidetrichter, beseitigt das freie Jod mit 10%iger Thiosulfatlösung und extrahiert 3mal mit je 50 ml Äther. Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und bei 35° C eingedampft. Der Rückstand wird in Cyclohexan gelöst und der Gas-flüssig-Chromatographie unterworfen. Verff. benutzen ein Podbielniak Chromacon (Series 9475-3V) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Säule ist 122 cm lang, hat einen Durchmesser von 4 mm und ist mit 12 g Apiezon M auf Celite 545 (4:1) gefüllt. Als Trägergas dient Helium. Die Probengröße beträgt 2—20 μl. Bekannte Mengen Methyllaurat oder Methylmyristat werden als Standardsubstanzen mit aufgegeben. — Verff. trennen bei 240° C die Allylester von C_8-C_{18}-Säuren (*Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecyl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-* und *Stearinester*). Die Retentionszeit beträgt beim letzten, dem Stearinester, 60 min.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 7—11 (1960). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). Margot Zimmermann

Die Trennung und Bestimmung von Methyläthern der Glucose mit Hilfe der Gas-flüssig-Verteilungschromatographie beschreiben C. T. Bishop und F. P. Cooper[1] in Fortführung einer früheren Arbeit[2] über die *gaschromatographische Trennung vollständig methylierter Methylglykoside einiger Monosaccharide.* Sie arbeiten mit einem Ionisationsdetektor (Pye Argon Chromatograph), der auf Grund seiner hohen Empfindlichkeit die Verwendung sehr kleiner Probenmengen (2—4 μg) gestattet (die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 μg), was seinerseits eine bessere Auftrennung der Komponenten zur Folge hat. Als stationäre Phasen werden (polarer) Butandiolbernsteinsäurepolyester und (unpolares) Apiezon M eingesetzt (20%ig

auf alkaligewaschenem Celite 545, 120 cm-Säule mit 5 mm Innendurchmesser, 150 und 200° C und 60 ml Argon/min). Andere stationäre Phasen wie Dow Corning Siliconfett und Carbowax 4000 erweisen sich als weniger gut geeignet. Die Glucosemethyläther werden durch partielle, getrennte Methylierung von Methyl-α- bzw. Methyl-β-D-glucopyranosid mit Dimethylsulfat in 30%iger Natronlauge erhalten. Alle möglichen Tetra- und Tri-O-methyläther isomere werden bis auf die anomeren 3,4,6-Tri-O-methyl-D-glucosen gut getrennt. Die Retentionsvolumina aller Komponenten, bezogen auf Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-α-D-glucopyranosid als Standard (= 1,000) sind angegeben. Die α-Methylglykoside haben stets ein höheres Retentionsvolumen als die entsprechenden β-Methylglykoside. Diese relativen Retentionsvolumina sind wesentlich besser reproduzierbar als die R_f-Werte in der Papierchromatographie. Die 6 Glucose-di-O-methyläther werden dagegen nur teilweise aufgetrennt. Eine selektivere stationäre Phase sollte auch hier zum Ziel führen, denn die Substanzen sind genügend flüchtig, so daß sie mit dieser Methode analysierbar sind. Die vier möglichen Methyl-mono-O-methyl-D-glucopyranosen weisen zu geringe Flüchtigkeit auf. Man reduziert sie deshalb mit Kaliumborhydrid in wäßriger Lösung zu den entsprechenden Mono-O-methyl-d-gluciten und acetyliert. Es entstehen eine Reihe von Mono-O-methyl-penta-O-acetyl-D-gluciten, von denen bisher offenbar nur das 6-Methylisomere in der Literatur[3] beschrieben ist. Die gaschromatographische Trennung dieser Derivate gelingt gut (bei 200° C). Die beschriebene Methode erlaubt eine schnelle (10 min) und genaue quantitative Bestimmung der relativen Mengen der Komponenten in methylierten Zuckergemischen wie am Beispiel von wechselnden Mengen Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-β-D-xylosid und Methyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-α-D-glucosid gezeigt wird (Tabelle). Der mittlere Bestimmungsfehler der molaren Verhältnisse liegt bei $\pm 0{,}5\%$. Das Verfahren hat sich als außerordentlich nützlich bei der *Analyse von Methanolyseprodukten von methylierten Polysacchariden* erwiesen. Für weitere Einzelheiten möge auf das Original zurückgegriffen werden.

[1] Canad. J. Chem. **38**, 388—395 (1960). Div. Appl. Biol., Nat. Res. Council of Canada (Canada). — [2] McInnes, A. G., D. H. Ball, F. P. Cooper u. C. T. Bishop: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 556 (1958); vgl. diese Z. **170**, 455 (1959). — [3] Vargha, L., u. T. Puskas: Chem. Ber. **76**, 859 (1943). E. Bankmann

Für eine Anzahl Hexamethylosen und ihre 3-O-Methylderivate geben M. T. Krauss, H. Jäger, O. Schindler und T. Reichstein[1] auf Grund umfangreicher Versuchsreihen ihre Ergebnisse mit der *papierchromatographischen Trennung* bekannt. Zu den Versuchen dienten 7 verschiedene Laufmittel. Durch Bildung von Komplexen in Boratlösungen wird die Wanderungsgeschwindigkeit verringert. Es läßt sich zeigen, daß bei verschiedenen p_H-Werten verschieden gebaute Komplexe entstehen. Die Wanderungsgeschwindigkeit raumisomerer Zucker wird in erster Linie vom Grad ihrer Hydratisierung bestimmt. Je stärker das Molekül hydratisiert ist, um so langsamer wandert es. Als Maß für die Komplexbildung dient der „Verzögerungsfaktor", der aus dem Quotienten Laufstrecke im Phosphatsystem durch Laufstrecke im Boratsystem erhalten wird. Mit Hilfe der verschiedenen Laufmittel lassen sich die untersuchten Hexamethylosen und ihre Derivate differenzieren.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 63—74 (1960). Univ. Basel (Schweiz).
B. Rossmann

Die Trennung von nahesiedenden Isomeren (m-Xylol-p-Xylol) durch azeotrope Rektifikation unter Zusatz einer dritten Komponente untersuchen Ju. N. Garber, S. I. Zelenevskaja und G. G. Rabuchina[1] und geben an: Paraldehyd bildet weder mit m- noch mit p-Xylol ein Azeotrop und ist deshalb als Zusatz für die azeotrope Rektifikation dieses Systems nicht geeignet. 1,2-Dibromäthan bildet mit

p-Xylol ein Azeotrop (92,5—95 Mol-% 1,2-$C_2H_4Br_2$, Kp 131°C). Mit m-Xylol wird kein Azeotrop gebildet. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit einer Trennung der beiden Isomere, wenngleich eine praktische Anwendung wegen des geringen Gehaltes an p-Xylol im Azeotrop nicht zu erwarten ist, zumal die Zusammensetzung fast druckunabhängig ist und daher auch keine Verbesserungen durch Änderungen des Druckes zu erwarten sind.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 694—700 (1960) [Russisch]. Metallurg. Inst. Dnjepropetrovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Bestimmung von Cumolhydroperoxyd vereinigen L. Tsuk und Gy. Zöllner[1] die Methode von G. P. Armstrong, R. H. Hall und D. C. Quin[2] mit dem Dead-stop-Verfahren, wodurch die Bestimmung auch in farbigen Lösungen möglich wird. — *Ausführung.* In das Titriergefäß werden 25 ml Eisessig und 2 ml gesätt. Kaliumjodidlösung mit der Probe vermischt und zur völligen Zersetzung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Platinelektroden erhalten 400 mV Spannung, dann wird mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert und die Änderung des Galvanometerausschlages beobachtet. Den Endpunkt zeigt der konstante Reststrom an. Bei Anwendung einer höheren Spannung genügt ein Galvanometer geringerer Empfindlichkeit.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 417—418 (1959) [Ungarisch]. Forsch.-Inst. für industr. organ. Chemie u. Kunststoffe. — [2] J. chem. Soc. (London) **1950**, 666.
J. Plank

Zur Bestimmung von Naphthalin in seinen Gemischen mit Phenol benutzen M. P. Dianov und B. Ja. Teitelbaum[1] die Tatsache, daß die Lichtabsorption einer etwa 0,1 m Lösung von Pikrinsäure in Dichloräthan durch Naphthalin und Phenol gegen das langwellige Gebiet verschoben wird. Die Verschiebung ist für Naphthalin viel stärker als für Phenol. Man mißt die Absorption der gelben Lösungen mit einem beliebigen Colorimeter oder Photometer unter Verwendung eines Blaufilters. — *Ausführung.* 2 g der Probe werden in Dichloräthan zu einem Volumen von 100 ml gelöst. 5 ml dieser Lösung werden mit 5 ml einer Pikrinsäurelösung in Dichloräthan versetzt, die in 100 ml 4 g Pikrinsäure (reinst) enthält. Die Extinktion dieser Lösung wird gegen einen Blindansatz des Reagenses und Lösungsmittels bestimmt und daraus der Gehalt an Naphthalin an Hand einer Eichkurve ermittelt, die man durch Messung von Phenol/Naphthalingemischen bekannter Zusammensetzung aufstellt. Die Fehlerbreite wird mit 1% angegeben.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 119—120 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. der Filiale Kasan d. Akad. Wiss. UdSSR. H. Wunderlich

Zur Analyse des Gemisches der isomeren Trichlor- oder Tetrachlorbenzole benutzen S. B. Bardenštejn, R. V. Džagacpanjan und V. I. Zetkin[1] die Infrarotabsorptionsspektren dieser Verbindungen. — *Arbeitsweise.* Aus 100 g des Gemisches von Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzolen werden die Trichlorbenzole an einer wirksamen Fraktionierkolonne bei 20 mm Hg fraktioniert getrennt. Der Rückstand wird mit 30 ml Äther in einen Claisen-Kolben übergeführt und nach Entfernen von Äther werden bei niederem Druck die Tetrachlorbenzole isoliert (die erste Fraktion besteht aus Trichlorbenzolen). Die Messung wird am Infrarotspektrometer IKS 11 durchgeführt. Als Lösungsmittel dient Tetrachlorkohlenstoff. Folgende Absorptionsmaxima werden benutzt: für 1,2,3-, 1,3,5- und 1,2,4-Trichlorbenzol 6,97, 11,77, 8,90 μ; für 1,2,3,4-, 1,2,4,5-, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol 8,50, 7,54, 11,67 μ. Für 1,2,3-Trichlorbenzol bleibt die Eichkurve bis 12 Gew.-% geradlinig. Bei den anderen Komponenten ist das Lambert-Beersche Gesetz noch bei einer Gesamtkonzentration von 25 mg/ml Trichlorbenzol und 20 mg/ml Tetrachlorbenzol

erfüllt. Die Extinktionskoeffizienten einzelner reiner Komponenten werden bestimmt, ebenso auch der Korrekturfaktor wegen der Bandenüberlagerung bei dem Gemisch. Auf Grund der Meßwerte, Extinktionskoeffizienten und Korrekturfaktoren können die Konzentrationen der 3 Isomeren berechnet werden. Der mittlere relative Fehler bleibt unter 8%. Die Bestimmung nimmt 2,5—3 Std in Anspruch.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 167—171 (1960) [Russisch].

Damjana Vukanović

Verschiedene Reaktionen zum Nachweis von schwefelhaltigen Verbindungen sind von L. Rosenthaler[1] zusammengestellt worden. Es werden die Nachweise von *Thioglycerin*, *Thioessigsäure*, *(Di)-Thioäpfelsäure*, *Thiophenol*, *Thiobenzoesäure*, *Thiosalicylsäure*, *Thioharnstoff* und *Thiobarbitursäure* behandelt.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 81—86 (1960). Bern (Schweiz). G. Kainz

Die gaschromatographische Trennung verschiedener Phenole führen A. Kreyenbuhl und H. Weiss[1] an Tonpulver (brique C22, Johns-Manville), das mit konz. Salzsäure gekocht ist, mit Wasserstoff als Trägergas und 30% Siliconöl Si (St. Gobain) als stationärer Phase durch. Wasserstoff ist vor allem bei der quantitativen Analyse dem bisher meist verwendeten Stickstoff überlegen. Untersucht werden neben *Phenol*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *Isopropyl-* und *Methyl-Äthylphenole*, von denen einige zum ersten Male dargestellt wurden. Die Trennwirkung ist von der Stellung der Phenolgruppe abhängig, o-substituierte Verbindungen werden vor den m- und p-Isomeren eluiert. Die quantitative Trennung und Bestimmung von *Phenol*, *Methyl-* und *Dimethylphenolen* liefert im H_2-Strom (200 ml/min) gut reproduzierbare Werte. Die Säulenmaße sind 11 m $\times$ 7 mm: man arbeitet bei 165° C.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1880—1885. Cerchar, Lab. Verneuil-en-Halatte (Frankreich). G. Denk

Mengen von 1 oder 10 μg Salicylsäure lassen sich auf $\pm$ 15% genau nach einer Methode von C. E. Breckinridge jr. und J. E. Christian[1] bestimmen. Die Verff. verwenden hierzu die *inverse Isotopenverdünnungsanalyse* und die Reaktion mit markiertem Jodmonochlorid (^{131}JCl) zur 3,5-Dijodosalicylsäure. Als Zähler wurde der Packard-Tri-Carb″-Flüssigkeits-Scintillationszähler mit 4 g PPO und 0,1 g POPOP/l Toluol als Füllung — je Probe 18 ml — verwendet. — *Arbeitsweise.* Man löst zunächst die Probe in Eisessig, setzt in einem 7 $\times$ 1 cm großen Zentrifugenglas 1 ml der markierten, 425 mg Jodmonochlorid enthaltenden Reagenslösung[2] zu, erhitzt 20 min lang unter gelegentlichem Umschütteln im Wasserbad auf 70—80° C, setzt 2 mg 3,5-Dijodosalicylsäure als Träger zu, kühlt nach 5 min auf 50° C ab, fügt tropfenweise zu Ausfällung Wasser zu, kühlt nach 5 min auf 20° C ab, zentrifugiert 5 min lang, wäscht die Fällung 2 mal mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Eisessig um. Man löst in 3 ml Äthanol und photometriert bei 328 nm in Quarzküvetten, entnimmt den Gehalt an 3,5-Dijodosalicylsäure einer Eichkurve und bestimmt die spezifische Aktivität der Proben.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 330 (1960). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). — [2] Swartz, H. A., u. J. E. Christian: J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit. **47**, 702 (1958). Klaus Brodersen

Über die Gaschromatographie sauerstoffhaltiger Terpene berichten G. P. Cartoni und A. Liberti[1]. Die Retentionsvolumina von 20 verschiedenen Verbindungen werden für zwei stationäre Phasen [Siliconöl DC 550 und Hyprose SP 80 — Handelsname für Octakis-(2-hydroxypropyl)-sucrose] mitgeteilt, wobei mit der letzteren ausgezeichnete Trennungen erhalten werden können. Die Aufnahmebedingungen wurden mit Rücksicht auf die Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen

gewählt: die Arbeitstemperatur lag unter 160° C, die Strömungsgeschwindigkeit bei etwa 100 ml/min. Die Säulen aus Glas waren 3—5 m lang, bei einem inneren ∅ von 0,4—0,5 cm. Als Trägermaterial wurde Celite verwendet, das jeweils mit 20 Gew.-% stationäre Phase belegt wurde.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 121—124 (1960). Univ. Messina (Italien).
D. JENTZSCH

Bei der Gaschromatographie von β-Pinen an Tonpulver (Firebrick C 22) das mit Siliconen imprägniert ist, treten bei 125° C zwei scharfe Spitzen auf, die, wie M. VILKAS und N. A. ABRAHAM[1] fanden, den Isomerisationsprodukten α-Pinen und Camphen bzw. Limonen zukommen. Die Isomerisation verläuft in der Säule rasch und vollständig. An Celitekolonnen, die mit Siliconen imprägniert sind, verschwindet die Erscheinung, wenn die Kolonne etwa 100 Std in Gebrauch war, bei Polyäthylenglykol tritt sie überhaupt nicht auf, hier wird nur die Spitze des β-Pinens erhalten. — *Tonpulver.* Johns-Manville C 22, 40 bis 60 mesh. *Silicon.* Griffin u. George Elastomer E 301.

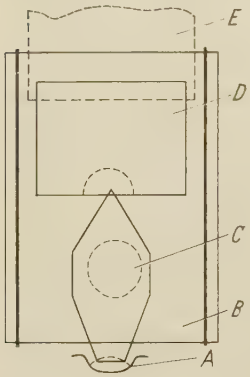


Abb. 1. Anordnung zur Übertragung eines Chromatogrammfleckes auf ein Testpapier nach KNYPL und ANTOSZEWSKI. *A* Wasserbehälter; *B* Glasplatten; *C* Substanzfleck; *D* Testpapier; *E* saugfähiges Papier

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1651—1652. École Normale Supérieure, Paris (Frankreich).
G. DENK

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Adenin (Ad) in Lösung oder auf Papierchromatogrammen (P-chr) haben J. S. KNYPL und R. ANTOSZEWSKI[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man tränkt einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 mit 0,1%iger wäßriger Silbernitratlösung, trocknet, imprägniert den Streifen unter Ausschluß von Tageslicht mit 0,2%iger wäßriger Kaliumarsenatlösung und trocknet wieder unter Einhaltung der früher von Verff. beschriebenen Technik[2]. Dann bringt man Lösungen von Ad mittels einer Mikropipette auf den Papierstreifen. Soll Ad auf P-chr ermittelt werden, so schneidet man das entsprechende Stück des P-chr. aus und extrahiert es mit Wasser direkt auf den Teststreifen nach dem in Abb. 1 skizzierten Verfahren. Nach weiterem Auftragen gleicher Volumen von Ad-Lösungen bekannter Konzentration auf den imprägnierten Streifen bringt man diesen nach dem Trocknen für 1—2 min in photographischen Entwickler Ilford 1 D2, wodurch Ad in Form von weißen Flecken auf schwarzem Grund erscheint, deren Umfang proportional der eingesetzten Ad-Menge sind. Die Bestimmung muß im Dunkeln durchgeführt werden. Die Fehlergrenze beträgt ± 5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 297—298 (1960). Univ. Lódź (Polen). — [2] ANTOSZEWSKI, R., u. J. S. KNYPL: Mikrochim. Acta (Wien) (im Druck).
K. SÖLLNER

2-Methyl-4-amino-5-acetamidomethylpyrimidin(I) und 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidinsulfat(II) als Zwischenprodukte in der *Synthese von Thiamin* können nach M. KONUPČÍK und O. MANOUŠEK[1] auf etwa ± 3—4% genau polarographisch bestimmt werden. Mit der Derivationsschaltung in Acetatpuffer p_H 4,5—5 kann man (mit geringerer Genauigkeit) sogar beide Stoffe nebeneinander bestimmen, wobei die positivere Stufe dem Sulfat entspricht. — *Ausführung.* Von der wäßrigen Stammlösung werden zur Bestimmung von I 5 ml (5 mg Probe enthaltend) mit 5 ml 2 m Acetatpufferlösung versetzt (nach Verdünnung 1 : 10 soll die

Pufferlösung p_H 4.7 haben) und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung von II setzt man 5 ml Perchlorsäure zu 5 ml der Stammlösung und füllt auf 50 ml auf. Von diesen Lösungen pipettiert man je 10 ml in das Kalousek-Gefäß, beseitigt den Sauerstoff mit Stickstoff und polarographiert.

[1] Československ. Farmac. **9**, 78—81 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) VEB Farmakon Olmütz, Forsch. Inst. d. Lebensmittelindustrie Prag (ČSR). Z. Stejskal

Zur Bestimmung von 6-Mercaptopurin beschreibt J. Vachek[1] ein *polarographisches* und ein *photometrisches* Verfahren, die beide durch anwesendes Hypoxanthin oder anwesende Glucose nicht gestört werden und sich daher außer zur Untersuchung der reinen Substanz auch zur Analyse von pharmazeutischen Zubereitungen eignen. — *Polarographische Bestimmung.* Das 6-Mercaptopurin liefert im p_H-Bereich 2—11 eine anodische Stufe, deren Höhe sich mit dem p_H-Wert nicht ändert, die aber bei p_H 6—8 am besten zu messen ist. Man arbeitet zweckmäßig bei p_H 7.1 in McIlvain-Puffer (0,02 m Na_2HPO_4 + 0,1 m Citronensäure), wo das Halbstufenpotential — 0,26 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) beträgt. Bei niedrigen Konzentrationen (bis zu $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ m) ist die Stufenhöhe von der Konzentration linear abhängig. Der Sauerstoff wird mit H_2 beseitigt. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 1,5%. — *Photometrische Bestimmung.* Etwa 20 mg 6-Mercaptopurin werden in 100 ml 0,1 n NaOH-Lösung gelöst. Von dieser Lösung werden 1 bis 4 ml pipettiert, mit 0,1 n NaOH-Lösung auf 5 ml verdünnt, mit 1 ml 2%iger Natriumnitroprussidlösung versetzt und 10 min stehengelassen. Dann gibt man 4 ml eines Gemisches von Eisessig mit Methanol (4 : 1) und 1 ml Wasser zu und mißt nach 5—10 min die grüne Färbung mit rotem Filter (650 nm). Die Eichkurve verläuft bis zur Konzentration $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ m linear. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 2%.

[1] Československ. Farmac. **9**, 126—129 (1960) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-inst. f. Pharmaz. und Biochem. Prag (ČSR). Z. Stejskal

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Die Wirksamkeit von Absorptionsgefäßen, die bei der Bestimmung von Verunreinigungen in der atmosphärischen Luft verwendet werden,* hat J. C. Gage[1] an den Beispielen *Äthylenoxyd* und *Chlorbenzol* untersucht. Der Verf. hat das Äthylenoxyd in je 10 ml Wasser absorbiert und nach seiner früher beschriebenen Methode[2] bestimmt; das Chlorbenzol wurde in je 15 ml einer Lösung von 10 mg Paraformaldehyd in 100 ml konz. Schwefelsäure absorbiert und nach 5 min photometrisch bei 485 nm bestimmt. Der Verf. berichtet, daß es nötig sei, das Absorptionsgefäß zu kühlen und nicht zu kleine Probevolumina zu verwenden, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases klein zu halten und mehrere Absorptionsgefäße hintereinander zu verwenden. Den Gebrauch von Gefäßen, die mit Glasperlen gefüllt sind, empfiehlt der Verf. nicht.

[1] Analyst **85**, 196—203 (1960). Imperial Chem. Ind. Ltd., The Frythe, Welwyn, Herts. (England). — [2] Analyst **82**, 587 (1957); vgl. diese Z. **162**, 152 (1958).
Klaus Brodersen

Monomere Ester der Acryl- und Methacrylsäure können in der Atmosphäre nach V. Šedivec[1] auf photometrischem Wege bestimmt werden. Hierzu absorbiert man die genannten Ester in Isopropanol und führt sie mit Hydroxylamin in die

entsprechenden Hydroxamsäuren über. Diese geben mit Eisen(III)-ionen eine Rotfärbung, die bei 530 nm photometriert wird. — *Arbeitsweise.* Man kühlt 10 ml Isopropanol in einer Waschflasche, die mit einer Sinterfritte versehen ist, mit Hilfe einer Eis-Kochsalzmischung (3 : 1) auf −20°C ab und saugt dann 10—25 l der Luftprobe hindurch (Geschwindigkeit 0,2—0,4 l/min). Die Absorptionslösung wird in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt und auf 20°C erwärmt. Dann gibt man 1,5 ml 2,5 n Hydroxylaminhydrochloridlösung und 2 ml 2,5 n Natronlauge hinzu, schüttelt durch und läßt bei Acrylaten 10—20 min, bei Methacrylaten 30—40 min stehen. Man fügt dann 5 ml Eisen(III)-chloridlösung hinzu (27 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 300 ml 2,5 n Salzsäure, aufgefüllt auf 500 ml), ergänzt mit Wasser auf 25 ml und bestimmt die Extinktion der Lösung binnen 30 min bei 530 nm.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 897—905 (1960). Inst. Arbeitshyg. Berufskrankh., Prag (ČSR). G. Kainz

Zur Bestimmung von Xylol in Luft neben Benzol und Toluol leitet E. Š. Gronsberg[1] den Luftstrom durch eine Lösung von Ammoniumnitrat in Schwefelsäure. Die sich bildenden Nitroderivate (Xylol wird bevorzugt nitriert) werden extrahiert und mit NaOH behandelt. Die Farbstärke der sich bildenden grünen Lösung ist proportional dem Xylolgehalt: Das Gasgemisch wird mit einer Geschwindigkeit von 8—10 l/Std durch 2 ml des Nitriergemisches geleitet (Benzol/Xylol: 10 g NH_4NO_3 in 100 ml H_2SO_4 [D 1,84]; Benzol/Toluol/Xylol: 10 g NH_4NO_3 in 100 ml 86%iger H_2SO_4 [D 1,788]). Das Gemisch wird dann $^1/_2$ Std auf 50°C erwärmt und bei Zimmertemperatur 1 Tag stehengelassen. Dann überführt man die Lösung in einen Schütteltrichter, verdünnt auf 20 ml und extrahiert mit 10 ml Äther. Die Ätherschicht wird einmal mit 20 ml und einmal mit 10 ml Wasser gewaschen. Dann versetzt man 5 ml der Lösung mit 5 ml Äthanol und 0,5 ml 0,5%iger alkoholischer oder 0,1 ml 5%iger wäßriger Natronlauge und schüttelt. Aus der auftretenden blaugrünen Farbe der Nitroverbindung des Xylols wird photometrisch (bei 754 nm) an Hand von Eichkurven der Gehalt an Xylol ermittelt. Die Nachweisgrenze beträgt 0,02 mg Xylol. Benzol und ein 10—15facher Überschuß an Toluol stören nicht. Mehr als 0,3 mg Toluol und 1,0 mg Benzol in der colorimetrierten Probe führen zu einer Farbverschiebung.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 156—158 (1960) [Russisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Gorki (UdSSR). H. Wunderlich

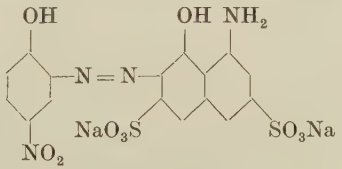
Eine einfache Apparatur zur Bestimmung von geringen Mengen Verunreinigungen (etwa 1 ppm) in Gasen verwenden Séris, Vernotte, Klein und Clavé[1]. Für die *Bestimmung von Sauerstoff in einem inerten Gas* wird zunächst die Apparatur evakuiert, mit dem Probegas gefüllt, noch einmal evakuiert und wieder gefüllt. Das *Reagens*, eine Mischung aus *Anthrachinonsulfonsäure und Zinkstaub* wird vor Gebrauch mit Ammoniumcarbonat versetzt, wodurch das Zink komplex gebunden wird. Im Reaktionsgefäß, einem Rundkolben, wird eine abgemessene Menge Reagenslösung etwa 10 min mit der Gasprobe geschüttelt. Durch colorimetrische Messung bei 465 nm vor und nach dem Schütteln wird die Farbänderung bestimmt, woraus sich mittels einer Eichkurve der Sauerstoffgehalt ergibt. — In analoger Weise kann *Stickstoffdioxyd* in Distickstoffoxyd ermittelt werden, wobei als *Reagens* ein *Gemisch aus einer essigsauren Lösung von α-Naphthylamin und einer essigsauren Lösung von Sulfanilsäure* dient. Nach 5 min langem Schütteln wird die Extinktion bei 526 nm gemessen. Für kleinere Konzentrationen als 1 ppm ist ein Photocolorimeter erforderlich.

[1] Chim. analytique **42**, 200—202 (1960). Soc. l'Air Liquide (Frankreich). G. Denk

Wasser, Abwasser. *Zur Bestimmung sehr kleiner Silbergehalte* (0,2—20 μg Ag/l) *in Abwässern* hat T. B. Pierce[1] eine Methode ausgearbeitet, die durch 50 mg Tannin, je 50 μg Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} und die üblichen Ionen des Leitungswassers nicht gestört wird. — *Arbeitsweise.* Man verwendet siliconisierte Gefäße. Zunächst setzt man in einem 500 ml-Scheidetrichter zu 100 ml der Probelösung 11 ml konz. Schwefelsäure, schüttelt 1 min lang mit 5 ml eine Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff (A) [enthält 100 mg/l], wiederholt die Extraktion 2mal mit je 5 ml Lösung A, wäscht die vereinigten organischen Phasen nach dem Zentrifugieren mit Wasser und extrahiert das Silber 3mal in je 4 ml einer 2%igen Ammoniumrhodanidlösung in 1%iger Schwefelsäure. Die letztgenannte Lösung wird in einer Flasche aufbewahrt, die 25 ml der Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff enthält. Man sammelt die wäßrigen Phasen in einem 25 ml-Quarztiegel, setzt 1,5 ml konz. Schwefelsäure zu, verdampft vorsichtig zur Trockne, löst in 0,3 ml 2 n Salpetersäure, setzt 1 ml 10%ige Harnstofflösung (wie die Rhodanidlösung aufbewahrt) und 1 ml 20%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung (wie oben aufbewahrt) zu, läßt 5 min sieden und bringt den Inhalt des Quarztiegels nach dem Abkühlen in einen Mikroseparator, der etwa 7 ml Fassungsvermögen besitzt, am unteren Ende eine nach oben gebogene Capillare trägt und von oben mit einer Schliffkappe mit Capillarrohr verschlossen werden kann. Den Quarztiegel spült man 2mal mit je 2 ml 0,5 n Schwefelsäure aus, bringt auch diese 4 ml in den Mikroseparator, setzt 1 ml Dithizonlösung (B) [enthält 4 mg Dithizon je Liter Tetrachlorkohlenstoff] zu und leitet einen Stickstoffstrom durch das Gefäß, der vorher schon eine Dithizonlösung passiert hat. Bei Mengen unter 1,5 μg Silber erhält man eine grünstichige Färbung. Man mißt die Farbe bei 620 nm gegen die Lösung B oder colorimetriert gegen Lösungen bekannten Silbergehaltes. Bei größeren Silbermengen muß entsprechend verdünnt und mehr Dithizonlösung zugegeben werden.

[1] Analyst **85**, 166—177 (1960). Univ. Oxford (England). Klaus Brodersen

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium eignet sich nach Untersuchungen von I. S. Mustafin und E. S. Kručkova[1] als Indicator *Hydron II* — ein Gemisch von saurem Chromdunkelgrün Ž und inertem Farbstoff Naphtholgelb. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist 0,1 mg/ml Calcium. Die Bestimmung stören: Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}. 100fache Magnesiummengen, 1 mg/l Eisen und 20 mg/l Aluminium verursachen keine Störungen. In 10%iger Natriumchloridlösung verläuft der Farbumschlag weniger scharf. Zum Vermeiden der durch Adsorption verursachten Fehler (bei hohem Magnesiumgehalt kann eine Fällung von Magnesiumhydroxyd auftreten) wird gleich nach Zugabe der Lauge unter kräftigem Rühren titriert. — *Analysenvorschrift zur Bestimmung von Calcium im Wasser.* 50 ml des zu untersuchenden Wassers werden mit 2 ml 1 n Natriumhydroxydlösung und 4—5 Tr. Indicatorlösung (0,5%ige Chromdunkelgrün Ž- und 0,25%ige Naphtholgelblösung 1 : 2 vermischt) versetzt und unter Rühren mit 0,02—0,002 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rosa nach Grün titriert.



Chromdunkelgrün Ž

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 20—23 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Černiševskij Staatl. Univ. Saratov (UdSSR). Damjana Vukanović

Die Mikrobestimmung von Sulfat im Wasser durch Titration mit Bleinitrat gegen Dithizon als Indicator beschreibt D. C. White[1] und bringt gleichzeitig einige Ergänzungen zu diesem von ihm früher mitgeteilten Titrationsverfahren[2]. Durch äquivalente Mengen Kaliumionen wird die Bestimmung gestört, da K_2SO_4 in der Aceton-Wassermischung eine zu geringe Löslichkeit hat. Nähere Untersuchungen zeigen, daß bei der Titration noch bei Anwesenheit von Kaliumionen bis zur Hälfte der dem Sulfat äquivalenten Menge befriedigende Werte erhalten werden. Chloridionen stören, wenn in 25 ml mehr als 2 mg enthalten sind. — *Sulfatbestimmung im Wasser.* Um die Calcium- und Schwermetallkationen zu entfernen, gibt man das Wasser durch einen Ionenaustauscher (Amberlite I R-120, H-Form), verwirft die ersten 30 ml und versetzt dann 5 ml mit 1 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Bromphenolblau und mit soviel Ammoniak oder Salpetersäure, daß der Indicator gelbgrün wird. Anschließend gibt man 20 ml Aceton, welches 0,5% Essigsäure enthält und 0,6 ml einer 0,02%igen Lösung von Dithizon in Aceton hinzu und titriert mit 0,01 n Bleinitratlösung bis zum Auftreten der ersten Purpurrotfärbung. Mit 5 ml dest. Wasser, welches durch die Austauschersäule gegeben wird, bestimmt man einen Blindwert. Phosphat stört und muß entfernt werden. Ist zu viel Chlorid vorhanden, so dampft man 5 ml der Probe mit 1 ml Salpetersäure (1:1) zur Trockne ein, nimmt mit 1 ml 1%iger Harnstofflösung auf, dampft wieder ein und titriert nach dem Auflösen in 2 ml Wasser wie oben beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 282—285. The Distillers Co., Ltd., Epsom, Surrey (England). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 254; vgl. diese Z. **174**, 52 (1960). G. Denk

Einen Vergleich zweier colorimetrischen Methoden zur Bestimmung kleiner Phenolmengen in Industriewässern führt F. G. Djatlovickaja[1] durch. Dabei wird festgestellt, daß bei der Bestimmung mit diazotiertem p-Nitranilin meist viel (bis zu 300%) höhere Resultate erhalten werden als bei dem Verfahren mit 4-Aminoantipyrin. Die Unterschiede sind nach den durchgeführten Versuchen z. T. auf die in den Industriewässern vorhandenen Homologen des Phenols zurückzuführen, die sich bei den beiden Bestimmungsmethoden verschiedenartig verhalten. Methanol, Aceton und Essigsäure stören die Phenolbestimmung nicht.

[1] Gig. i Sanit. **25**, 60—63 (1960) [Russisch]. Ukrainisches Wissensch. Forsch.-Inst. f. kommunale Hygiene. Damjana Vukanović

Für die Bestimmung kleiner Mengen Nickel, Kupfer, Silicium, Eisen, Chrom, Aluminium und von Lithiumhydroxyd in Lithiummetall oder Lithiumhydrid empfiehlt H. A. Friedman[1] die folgenden bekannten Verfahren: *Nickel* wird als Dimethylglyoximkomplex extrahiert. *Kupfer* kann im Rückstand bestimmt oder als Carbonat mit Isoamylalkohol ausgeschüttelt werden. 0,1—10 µg *Chrom* werden nach vorheriger Fällung mit Aluminiumhydroxyd als Trägersubstanz mit Diphenylcarbazid ermittelt. Bis zu 100 µg *Silicium* lassen sich mit Ammoniummolybdat erfassen. *Eisen* wird nach Reduktion durch Hydroxylammoniumchlorid mit o-Phenanthrolin bestimmt. Ist die Lösung stark gefärbt oder enthält sie viele Verunreinigungen, so wird Eisen zusammen mit Zirkoniumdioxyhydrat abgetrennt. Bis zu 20 ppm *Aluminium* werden mit Aluminiumreagens[2] colorimetrisch gemessen. Zur Bestimmung von *Hydroxyd oder Oxyd in LiH* wird die Probe mit einer Lösung von Benzoesäure in Methanol umgesetzt und das entstandene Wasser nach Karl Fischer titriert, wobei aber der Carbonatgehalt bekannt sein muß.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 137—139 (1960). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Snell, F. D., u. C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, van Nostrand. New York 1949. G. Denk

Phosphorbestimmung in Kupferlegierungen. Zur Beseitigung der die colorimetrische P-Bestimmung störenden Elemente (vor allem des Kupfers) empfehlen U. Bilińska und J. Terpiłowski[1], die Lösung der zu untersuchenden Metallprobe durch eine mit stark saurem Kationit in der H^+-Form beschickte Säule (Höhe 24 cm, ⌀ 1,5 cm, Kationitmenge 13 g, Korngröße 0,3—1 mm) zu perkolieren und im Eluat den Phosphor als Vanadomolybdatkomplex colorimetrisch zu bestimmen. Die Extinktionsmessung führt man in 50 mm-Küvetten unter Verwendung des BG 12-Filters (350—500 nm) im Photocolorimeter aus. Die Auswertung der erhaltenen Angaben geschieht durch deren Vergleich mit der vorher aufgestellten Eichungslinie (siehe unten). — *Ausführung.* Man löst 0,5—1,0 g der zu untersuchenden Legierung auf dem Wasserbad in einem Gemisch von 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 10 ml verd. Salpetersäure (1 + 1) auf, verdünnt mit Wasser, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und ergänzt dort mit Wasser bis zur Marke. 10—25 ml dieser Lösung läßt man mit der Geschwindigkeit von 5 ml/min durch die Kationitsäule fließen. Bei sehr kleinen P-Gehalten (10^{-3} %) verwendet man 50 ml Lösung und eine Austauschersäule von doppelter Höhe. Die Säule wird danach mit der dreifachen Menge (30—150 ml) Wasser gewaschen, die Eluate werden auf dem Wasserbad auf ein Volumen von 20 ml eingeengt. Man überführt die Lösung dann in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt dort nacheinander mit 20 ml verd. Schwefelsäure (1 + 5), 10 ml Ammoniumvanadatlösung (0,5 g des Salzes in 200 ml siedendem Wasser gelöst und nach Abkühlung mit 4 ml 35%iger Perchlorsäure versetzt) und 20 ml 12%iger Ammoniummolybdatlösung und ergänzt zum Schluß mit Wasser bis zur Marke. Nach 10 min wird die Extinktion der gefärbten Lösung, die für 2 Std beständig ist, unter oben angeführten Bedingungen gemessen. — Die Eichkurve wird mit KH_2PO_4-Lösungen (0,1098 g in 1000 ml Lösung) unter den gleichen Bedingungen gewonnen. Die Kurve ist im Konzentrationsbereich von 0—0,5 mg P/100 ml eine Gerade. Der mittlere relative Bestimmungsfehler beträgt −2,5%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 17—22 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad., Wrocław (Polen). M. Hřivnáč

Über die amperometrische Titration von Silber und Quecksilber mit Thioharnstofflösung berichten Ju. I. Usatenko und A. I. Šumskaja[1]. — *Arbeitsvorschriften. Silberbestimmung in Kupfer-Silberlegierungen.* 0,6—0,7 g der zu untersuchenden Probe werden unter Erwärmen in etwas Salpetersäure (1:1) gelöst und nach dem Entfernen von Stickoxyden auf 1 l verdünnt. 10 ml dieser Lösung (mit 2—12 mg Silber) werden entnommen und mit 1 n Salpetersäure auf etwa 50 ml gebracht. Zur amperometrischen Titration mit 0,02 m wäßriger Thioharnstofflösung (Mikrobürette) werden eine gesätt. Kalomelelektrode und eine Platinmikroanode (bei 1 V) angewandt. Die Stromstärke durchläuft zuerst ein Maximum und weist dann direkt nach dem Äquivalenzpunkt einen steilen Anstieg auf. 200fache Kupfermengen stören die Bestimmung nicht. — *Quecksilberbestimmung.* In einem 250 ml-Kolben werden 0,5—1 g des zu untersuchenden *Erzes* mit Wasser aufgeschlämmt und mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Unter starkem Rühren werden portionsweise 0,5 g Kaliumpermanganat und weitere 5 ml Schwefelsäure zugegeben. Nach etwa 30 min wird unter starkem Schütteln die Lösung allmählich bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml Wasser und tropfenweise 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zum Zerstören des Permanganatüberschusses hinzu. Anschließend wird bis zum Erscheinen von SO_3-Nebeln erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser auf 50 ml gebracht und wie oben beschrieben titriert. Die Stromstärke bleibt bis

zum Endpunkt (steiler Anstieg) konstant. Die Bestimmung von Silber und Quecksilber in Amalgamen kann in einem Arbeitsgang ausgeführt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 149—152 (1960) [Russisch]. Dzeržinskij Chem.-technolog. Inst., Dnepropetrovsk (UdSSR). DAMJANA VUKANOVIĆ

Zur spektrochemischen Bestimmung von Aluminium in Uran benutzen E. A. VERNY und V. N. EGOROV[1] Bariumcarbonat als Träger. Durch Vergleich mit Aufnahmen bei getrenntem Abbrennen[2] von $BaCO_3$ und U_3O_8 und mittels Fahrdiagrammen stellen die Verff. fest, daß der Träger die Verdampfung von Aluminium nicht beeinflußt, aber seine Anregung im Bogenplasma fördert. *Versuchsbedingungen.* 25 mg des Gemisches (1 g U_3O_8 + 100 mg $BaCO_3$ + 50 mg Kohlepulver) werden im Elektrodenbecher [⌀ 3,5 (außen 6) mm, Tiefe 4 (außen 5) mm] bei 18 Amp. im Wechselstrombogen angeregt. Als obere Elektrode dient ein konischer Kohlestab. Die Belichtungszeit beträgt 30 sec. Der Lichtbogen wird auf den Spalt (10—15 μ) des Spektrographen ISP-51 abgebildet. Das Analysenlinienpaar ist Al 3944,03/Ba 3995,66 Å für den Konzentrationsbereich von $1{,}10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$% Al. Die Nachweisgrenze ist 0,25 μg Al. Der relative mittlere quadratische Fehler beträgt 9—11%. 3% CaF_2, 0,3% Fe (Fe_2O_3), 3% Na (Na_2CO_3) und 5—7% Mo (MoO_3) stören die Bestimmung nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 24—26 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] ZAIDEL, A. N., N. I. KALITEEVSKIJ, G. G. KUND u. Z. G. FRATKIN: Optika i Spektroskopija **2**, 28 (1957). DAMJANA VUKANOVIĆ

Über eine spektrochemische Spurenbestimmung von Eisen, Nickel und Kupfer in metallischem Uran berichten S. HIRANO, H. KAMADA und H. SATO[1]. 1 g der Probe wird in üblicher Weise gelöst, auf 100 ml aufgefüllt und davon werden 10 ml abpipettiert. Man stellt auf p_H 2,4 ein und extrahiert zur Abtrennung von Eisen, Nickel und Kupfer mit einer 2%igen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat in Chloroform. Der Extrakt wird zur Trockne eingedampft, in wenig Salzsäure aufgenommen und 0,1 ml auf die Kohle gegeben. Nach dem Trocknen wird unter den üblichen Bedingungen abgefunkt. Die Eichkurven verlaufen von 10 bis 100 ppm Eisen und Nickel und von 2 bis 20 ppm Kupfer linear. Als innerer Standard dient für alle Elemente Molybdän. Die Arbeit enthält die drei Eichgeraden und die Abfunkkurven in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen und der Abfunkzeit.

[1] Jap. Analyst **9**, 168—172 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tokyo Univ. und Atomic Fuel Corp. (Japan). H. SPECKER

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Indium in Uran und Thorium und deren Salzen extrahieren V. T. ATHAVALE, T. P. RAMACHANDRAN, M. M. TILLU und G. M. VAIDYA[1] die alkalische citrat- und cyanidhaltige Lösung mit Dithizon-Chloroform, wobei auch Blei, Wismut, Thallium und Zinn in die organische Schicht gehen. Anschließend wird Indium zusammen mit Blei durch 1%ige Salpetersäure extrahiert und schließlich wird daraus das Indium mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff bei p_H 5—6 in Gegenwart von Thiosulfat ausgeschüttelt. Das Beersche Gesetz gilt von 0,25—10 μg In. — *Ausführung.* Die Probelösung versetzt man mit 10 ml 10%iger Ammoniumcitratlösung, stellt mit verd. Salpetersäure p_H 3,5—4 ein (Indicatorpapier) und schüttelt 1 min mit 5 ml einer 0,02%igen Lösung von Dithizon in Chloroform. Man wiederholt die Extraktion 2—3mal bis die organische Schicht grün bleibt, wäscht den wäßrigen Anteil mit Chloroform und gibt 2 ml 10%ige KCN-Lösung und 0,2 ml 20%ige Hydroxylammoniumchloridlösung (s. u.) hinzu. Dann stellt man mit Ammoniak p_H 9 ein (Indicatorpapier), schüttelt 3—4mal je 2 min mit 5 ml einer 0,02%igen Lösung von Dithizon in Chloroform und extrahiert die vereinigten organischen Phasen 3mal je

30 sec mit 20 ml Wasser. Den organischen Anteil schüttelt man 2 min mit 20 ml Salpetersäure (1 + 99) und verwirft die organische Phase. Man wäscht die salpetersaure Lösung mit CCl_4, fügt 13 ml 2 n Natriumacetatlösung, 2 ml 20%ige Natriumthiosulfatlösung und 10 ml einer 0,002%igen Lösung von Dithizon in CCl_4 hinzu, schüttelt 2 min, läßt einige Milliliter der organischen Schicht aus dem Scheidetrichter abfließen und mißt im Rest die Extinktion in einer 1 cm-Küvette bei 510 nm gegen Wasser. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zur *Darstellung der Hydroxylammoniumchloridlösung* löst man 20 g in 60 ml Wasser, neutralisiert mit Ammoniak gegen m-Kresolpurpur, gibt einen Überschuß an 4%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung hinzu und extrahiert so oft mit Chloroform bis mit Cu^{2+} keine Gelbfärbung mehr auftritt. Dann fügt man Salzsäure bis zum Umschlag nach Rosa hinzu und verdünnt auf 100 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 56—60 (1960). Atomic Energy Establishment Trombay, Bombay (Indien). G. Denk

Die photometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Silicium in Plutonium und anderen Metallen beschreibt B. D. Holt[1]. Dazu wird das Element aus perchlorsaurer Lösung in einer Platinapparatur (Baker Platinum Division of the Engelhard Industries, Inc.) als Tetrafluorid innerhalb 10 min (die Hauptmenge des Siliciums geht nach 4—5 min über) abdestilliert, in einem Gemisch aus Borsäure und Molybdänsäure aufgefangen und zum Molybdänblau reduziert. Für 0—50 μg Si sind lediglich 0,05 ml 50%ige Flußsäure erforderlich. Um auch das elementar vorliegende Silicium mitzuerfassen, setzt man mit der Flußsäure noch etwas Salpetersäure zu. Die benutzte Destillationsapparatur ist eingehend beschrieben. — *Arbeitsweise.* Die gewogene Probe (z. B. etwa 0,3 g Plutonium) wird im Tiegel der Platinapparatur gelöst. Plutonium und Uran lösen sich am besten durch aufeinanderfolgende Zugabe von 1 ml 10%iger Salzsäure, 2 ml Perchlorsäure (1:1) und schließlich 4 ml konz. Perchlorsäure. Man erwärmt bis zum Auftreten dicker Nebel von $HClO_4$. Nach dem Abkühlen setzt man die Apparatur zusammen, saugt Luft hindurch (150 ml/min) und fügt durch einen kleinen Tygon-Trichter 0,3 ml des Flußsäure-Salpetersäuregemisches (5 ml 50%ige Flußsäure + 25 ml konz. Salpetersäure) zu. Es wird 10 min lang destilliert und das entstehende SiF_4 in 25 ml Absorptionslösung aufgefangen (25 g Ammoniummolybdattetrahydrat werden in 200 ml Wasser gelöst, in 20 ml konz. Schwefelsäure eingerührt und auf 250 ml verdünnt. 40 ml davon werden mit 200 ml gesätt. Borsäurelösung gemischt und auf 1 l verdünnt). Nach beendeter Destillation bringt man die Absorptionslösung mit Si-freier Ammoniaklösung auf p_H 1,2—1,3. Nach 10 min (Bildung der β-Form der Silicomolybdänsäure) versetzt man mit 5 ml Schwefelsäure-Weinsäuregemisch (125 ml konz. Schwefelsäure + 8 g Weinsäure werden mit Wasser auf 500 ml gebracht) und sofort danach mit 0,8 ml Reduktionslösung (siehe unten), bringt auf 50 ml und mißt die Extinktion nach 20 min bei 815 nm gegen destilliertes Wasser in 1 cm- bzw. 5 cm-Küvetten. Blindwertkorrektur wird vorgenommen. Die mitgeteilten Ergebnisse sind gut, wie die mittlere Abweichung von $\pm$ 0,8 μg Si von der zugesetzten Menge (bis 30 μg Si) zeigt. Plutonium stört nicht, obwohl es auch einen starken Fluoridkomplex bildet. Die vorgeschlagene und ausführlich diskutierte Methode wird mit Erfolg auch bei *Uranlegierungen, Stählen* und *konz. Phosphorsäure* angewandt. So erhaltene Werte werden mit denen nach anderen Methoden (spektrographisch, gravimetrisch) verglichen; sie stimmen sehr gut überein. — *Reduktionslösung.* 0,1 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und 0,4 g Natriumhydroxyd werden in 25 ml Wasser gelöst; nach Zugabe von 5,4 g Natriumhydrogensulfit wird auf 50 ml verdünnt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 124—128 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA).
E. Bankmann

Zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Jod in Silicium pulverisieren T. Nozaki, H. Baba und H. Araki[1] das 1 Std mit $6 \cdot 10^{11}$ therm n/cm^2 · sec bestrahlte Silicium in einem Eisenmörser und geben es ($\sim$ 0,8 g) in eine KOH-Schmelze ($\sim$ 10 g), die eine bekannte Menge (einige Milligramm) KJ als Träger enthält. Nach beendeter Reaktion, die anfänglich heftig verläuft, dann aber durch Aufheizen beschleunigt werden muß, wird die Schmelze in Gegenwart von NaCl- und KBr-Rückhalteträger mit 100 ml 5 n Schwefelsäure behandelt und mit $NaNO_2$-Lösung versetzt. Das dabei freiwerdende Jod wird in eine Natriumsulfit-Vorlage destilliert, aus dieser nach Zusatz von Schwefelsäure und $NaNO_2$ mit Xylol extrahiert, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und schließlich in eine wäßrige Natriumsulfitlösung rückextrahiert. Durch Zusatz von Essigsäure, Silbernitrat und Salpetersäure schließt sich eine Silberjodidfällung an, die abfiltriert und mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Äthanol und Äther gewaschen wird. Der Zeitaufwand beträgt 1 Std oder weniger, die chemische Ausbeute 50—70%. Die in verschiedenen Si-Proben gefundenen Jodmengen schwanken zwischen 4,5 und 0,005 μg je Gramm Si und sind auf einem mitbestrahlten und ähnlich behandelten KJ-Standard bezogen. Der durch Selbstabschirmung bei der Bestrahlung verursachte Fehler bleibt bei 1 cm dicken Proben unter 1%. Nur bei niedrigen Aktivitätsraten erfolgt die Aktivitätsmessung im 2π-Zähler unter Ausnutzung der Rückstreuung mit Sn-Unterlagen. — *Für die radiochemische Überprüfung der Jodabtrennung* wurde das Silicium mit Tellur dotiert, das bei Neutronenaktivierung nach: ^{130}Te (n, γ) ^{131}Te $\xrightarrow[25\ \text{min}]{\beta^-, \gamma}$ ^{131}J teilweise in Jod übergeht. Die Te-Dotierung erfolgte als Metall auf hochreines Si, das in einer evakuierten Quarzampulle mehrere Stunden auf 1000° C erhitzt wurde, um eine Te-Diffusion zu erreichen. Nach einer Woche Bestrahlung im Reaktor wurde die Probe entnommen, die ^{31}Si-Aktivität abklingen lassen und zur Entfernung von Oberflächenaktivitäten mit einem Gemisch von Fluorwasserstoff- und Salpetersäure abgeätzt. Durch Vergleich der direkt in einem Bohrloch-Scintillationskristall im Einkanal-Analysator zwischen 0,32 und 0,41 MeV gemessenen Aktivität und der in dem AgJ-Niederschlag nach dem chemischen Trennungsgang gesammelten wird die Vollständigkeit der Jodabtrennung unter Berücksichtigung der Ausbeute in einer Fehlerbreite von 3% bestätigt.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 320–322 (1960). Nippon Telegraph and Telephone Publ. Corp., Musashino-shi, Tokyo (Japan). A. Spang

Über die Spektralanalyse von Silicium hoher Reinheit berichten Ch. I. Zilberštejn, M. M. Pirjutko, T. P. Evtušenko, I. L. Sacharnova und O. N. Nikitina[1]. Um die durch die Halbleitereigenschaften von Silicium bedingte geringe Analysenempfindlichkeit zu erhöhen, wird die Probe mit Fluß- und Salpetersäure behandelt (0,5—1 g), so daß auf einem Teflonstück (5—10 μ) nur noch ein Konzentrat von Beimengungen verbleibt. Dieser Rest wird in den tiefen Kanal der Kohleanode gebracht und im Gleichstrombogen angeregt. Fügt man dem Konzentrat noch 1 mg Natrium hinzu, kann man $3 \cdot 10^{-9}$ g Be; $5 \cdot 10^{-9}$ g Mn, Cu, Ga, In, Al; $1 \cdot 10^{-8}$ g Mg, Bi; $5 \cdot 10^{-8}$ g Cr, Fe, Ni; $1 \cdot 10^{-7}$ g Ca, Zn, Tl mit $\pm$ 15—40% relativ bestimmen. Arsen, Phosphor und Antimon verdampfen bei der Säurebehandlung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1474—1476 (1959) [Russisch]. Inst. Silicatchem., Akad. Wiss., SSSR. O. Gautsch

Die Analyse von Zinn-Iridiumlegierungen führen G. H. Faye und W. R. Inman[1] radiochemisch unter Verwendung des Isotops ^{122}Ir durch. Die Untersuchungen sollten klären, ob sich Zinn, das mit fast allen Edelmetallen intermetallische Verbindungen eingeht, als Iridiumsammler in der Probierkunde eignet,

und dienten zur Überprüfung der exakten Trennung des Iridiums vom Zinn. Proben mit weniger als 0,7% Ir lösten sich einwandfrei in einem Gemisch von konz. HCl und 30%igem H_2O_2. Bei höheren Ir-Gehalten fallen in großen Flocken Ir-Sn-Verbindungen aus, die sich in dem Lösungsgemisch außerordentlich langsam, aber schließlich auch lösen. Die mit einer Einwaage von etwa 1 g erhaltene Lösung wird auf 5 ml eingeengt, mit 10—20 mg NaCl und 10 ml HCl/HBr-Gemisch (7:2) versetzt und zur Verflüchtigung des Zinns über offener Flamme geschwenkt. Nach Einengung auf 1 ml wird noch 6mal Säuregemisch zugesetzt und in gleicher Weise eingeengt. Dann gibt man zur Wiederauflösung etwa durch thermische Zersetzung der Chlorverbindung entstandenen Iridiums 10 ml HCl/H_2O_2-Gemisch (1:1) zu, engt auf 2 ml ein, verdünnt, filtriert (Whatman 42) in einen 100 ml-Meßkolben, füllt auf und führt mit dieser Lösung die Aktivitätsmessung mit dem Geiger-Müller-Flüssigkeitszähler B6 (20th Century Electronics, Croydon, Surrey, England) und Zeitbasisgerät SC15CST (Electronic Associates Ltd., Toronto) durch. Die *Ir-Bestimmung* erfolgte durch Aktivitätsvergleich mit Eichlösungen; Selbstabsorptionskorrekturen waren nicht erforderlich. In den erhaltenen Ir-Lösungen wurden polarographische Analysen auf Sn durchgeführt, bei denen Ir nicht störte. Es wurde festgestellt, daß noch geringe Mengen Sn enthalten waren. Das Zinn wurde mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt, nach Koagulation unter Zugabe von Filterbrei wurde filtriert (Whatman 42) und gut mit ammoniakalischer NH_4Cl-Lösung gewaschen. Der Niederschlag enthielt, wie in Salzsäure-Lösung wiederum radiometrisch festgestellt wurde, nur vernachlässigbar kleine Mengen Ir.

[1] Talanta (London) **3**, 277—281 (1960). Dep. Mines Techn. Surveys, Ottawa (Canada). S. Eckhard

Für die Bestimmung von Barium, Calcium und Natrium in Lagermetallen auf Bleibasis beschreiben J. Sędzimir, A. Gaj und K. Kubisz[1] ein Verfahren, bei dem die Hauptmenge an Blei als $PbCl_2$, der Rest als PbS entfernt wird. Ba und Ca werden im Filtrat wie üblich als Sulfat bzw. als Oxalat bestimmt. Für die Na-Bestimmung wird eine indirekte Methode empfohlen. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 20 g der zu untersuchenden Metall-Legierung werden in 250 ml verd. Salpetersäure (1 + 1) gelöst, die Lösung wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad in einem 500 ml-Meßkolben mit Wasser bis zu Marke verdünnt. 300 ml dieser Lösung werden im Sieden mit 30 ml konz. Salzsäure (D 1,19) versetzt, 1 Std auf dem Wasserbad belassen und dann auf 0° C abgekühlt. Man filtriert den $PbCl_2$-Kristallbrei durch eine G 3-Fritte ab, mischt den Niederschlag mit 100 ml Wasser, erwärmt 3 Std auf dem Wasserbad, kühlt und filtriert erneut. Die beiden Filtrate werden nach Vereinigung auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft, der feste Rückstand wird in 1%iger Salzsäure gelöst; das in der Lösung verbliebene Blei wird in der Siedehitze durch 20—30 min langes Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird vom H_2S durch Kochen befreit und danach zur Ba-(Ca-) Bestimmung als Sulfat bzw. Oxalat benutzt. — Zur Na-Bestimmung wird das Filtrat nach Beseitigung des $BaSO_4$ mit 50 ml 1 n Schwefelsäure abgeraucht. Das Filtrat nach der Beseitigung des Ca-Oxalats muß zunächst mit 25 ml konz. Salpetersäure (D 1, 40) zur Trockne abgeraucht werden, wonach man den Rückstand ebenfalls mit 50 ml 1 n Schwefelsäure eindampft. In beiden Fällen raucht man auf dem Sandbad bis zur Trockne ab, löst den Rückstand in 50—100 ml Wasser und titriert die erhaltene Lösung mit NaOH-Maßlösung gegen Phenolphthalein. In der austitrierten Lösung bestimmt man den Sulfatgehalt als $BaSO_4$ gravimetrisch. Der Na-Gehalt der Probe in Gramm Na ergibt sich mit Hilfe des Ausdrucks $x = 0{,}1970\,b - 0{,}022997\,a \cdot n$, worin b die gravimetrisch bestimmte $BaSO_4$-Menge (in Gramm); a den Titrationsverbrauch von NaOH-Lösung (in Millilitern) und n die

Normalität der benutzten NaOH-Maßlösung bedeuten. — Die durchschnittlichen Fehler betragen für die Ba-Bestimmung etwa $\pm 0{,}5\%$ relativ, für die Ca-Bestimmung etwa $+1{,}25\%$ relativ und für die Na-Bestimmung etwa $\pm 1{,}2\%$ relativ.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 869—875 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berg- und Hüttenmännische Akad., Kraków (Polen). M. Hřivnáč

Für die Identifizierung von Titan und seinen Legierungen und die Unterscheidung von Zirkoniumlegierungen (industrielle Verwechslungen) gibt H. C. J. Saint[1] Tüpfelproben an, die auf der Oberfläche der Legierungen und gleichzeitig an bekannten Vergleichsproben nach Anätzung mit Fluorborsäure (280 ml 40%iger Flußsäure bei 10° C portionsweise mit 130 g Borsäure versetzen und vor Gebrauch 1:1 mit Wasser verdünnen) ausgeführt werden. Für die Untersuchung von *Titan-Molybdänlegierungen* wird wegen der besseren Löslichkeit ein Flußsäure-Salpetersäuregemisch (5 ml 40%ige Flußsäure, 45 ml Wasser, 30 ml Salpetersäure [D 1,42]) benutzt. — *Zinn.* Nach Aufbringen von 1 Tr. Fluorborsäure wartet man 3 min und fügt dann 1 Tr. 2 n Salpetersäure und 1 Tr. Dithiollösung zu (Lösung von 0,2 g Dithiol in 100 ml 1%iger Natronlauge mit einigen Tropfen Thioglykolsäure versetzt). Bei *Ti-Al-Sn-Legierungen* tritt eine fahle Rotfärbung auf, bei *Ti-Al-V* und *Ti-Al-Mn* nach 3—4 min eine Braunfärbung. Die übrigen Legierungen ergeben keine Färbung. — *Mangan.* 3 min nach Aufbringen des Fluorborsäuretropfens gibt man 1 Tr. Salpetersäure (D 1,42) zu und bringt unmittelbar danach mit angefeuchtetem Glasstab etwas Natriumwismutat in den Tropfen, ohne zu rühren. Bei Anwesenheit von Mn entwickelt sich an den Grenzen des Wismutates eine gelbgrüne Färbung (Beobachtung mit der Lupe). Alle übrigen Ti-Legierungen ergeben keine Färbung. — *Vanadium.* 3 min nach Fluorborsäurezusatz wird 1 Tr. 10%ige Kaliumferrocyanidlösung zugegeben. Vanadium ergibt eine rotbraune Fällung, die bei Titan und Titanlegierungen entweder grün, gelbgrün oder gelbbraun ist. — *Kupfer.* 3 min nach Aufbringen von 1 Tr. Fluorborsäure wird 1 Tr. verd. Salpetersäure (1 + 1) und nach weiteren 2 min 1 Tr. 0,2%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung zugegeben. Kupfer ergibt eine gelbe Färbung, während sich bei Ti-Al-Sn und Ti-Al-Mn eine hellbraune Farbe zeigt. — *Molybdän.* Man bringt 1 Tr. Flußsäure-Salpetersäuregemisch und nach 3 min 1 Tr. täglich frisch angesetztes Thiocyanatreagens auf, das durch Mischen von 50 ml einer Lösung von NH_4SCN (20 g in 50 ml) mit einer Lösung von 20 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 50 ml verd. Salzsäure (1 + 1) erhalten wird. Mo gibt eine leuchtend rote Farbe, die nach 30 sec verblaßt. Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Mn, Ti-Al-Sn und Ti-Cu ergeben eine gelbe Färbung. — *Zirkonium.* 1 Tr. Fluorborsäure wird aufgebracht und nach 1—2 min 1 Tr. 0,1%ige Alizarinrot S-Lösung zugegeben. Zr ergibt eine rote Färbung, Ti zeigt einen dunkel- oder grünblauen Flecken, bei längerem Stehen entwickelt sich eine rosa Ecke im Tropfen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 50—55 (1960). Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). S. Eckhard

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und des freien Kohlenstoffs in Titancarbiden und Sintermetallegierungen beschreiben E. Niki und K. Masato[1]. Der *Gesamtkohlenstoff* wird durch Verbrennung bestimmt, wobei das gebildete Kohlendioxyd in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen wird. Nach Entfernen der Kühlfalle wird dann bei Raumtemperatur das Volumen mit einer Gasbürette gemessen. Für Titancarbid beträgt die Verbrennungstemperatur 1200° C, für *TiC-Ni-Sintermetall* 1400° C (kein Flußmittel). Bei Mahlung unter 200 mesh kann auch das Sintermetall bei 1200° C verbrannt werden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird mit 0,5% angegeben, sie reicht für die Schnellanalyse der

betreffenden Produkte aus. Für die *Bestimmung des freien Kohlenstoffs* wird die gepulverte Probe in einem Gemisch von 10 ml Salpetersäure (D 1,4) und 20 ml Schwefelsäure (1:1) bei 130° C gelöst. Dann wird mit 100 ml kaltem Wasser verdünnt und durch Glaswolle filtriert. Der gewaschene Rückstand wird zusammen mit der Glaswolle bei 105° C getrocknet und dann verbrannt. Die Kohlensäure wird in einer Kühlfalle aufgefangen und manometrisch gemessen. Für 0,1% freien Kohlenstoff beträgt die Genauigkeit 0,01%. Die Abtrennung des freien Kohlenstoffs durch das benutzte Säuregemisch ist einfacher als die Benutzung von Salpeter-Flußsäure, die so ermöglichte Benutzung von Glaswolle zweckmäßiger als eine Asbestfiltration.

[1] Jap. Analyst. **9**, 324—328 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Aeronautical Res. Inst., Univ. Tokyo (Japan). S. Eckhard

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Verunreinigungen in metallischem Zirkonium fällen L. S. Bondarenko, N. P. Sotnikova, A. G. Karabaš und S. I. Pejzulaev[1] das Zirkonium aus salzsaurer Lösung mit Mandelsäure und entfernen den Niederschlag durch Flotation mit Isoamylalkohol. Sb, Bi, Mg, Ca, Ba, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd und In bleiben hierbei vollständig in Lösung, während Sn und Pb zu etwa 60% bestimmt werden. — *Ausführung.* 300 mg Zirkoniummetall werden in einem Quarzglas in 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) in der Hitze gelöst, der Säureüberschuß wird abgeraucht. Der Rückstand wird in 15 ml Wasser gelöst und mit 10 ml 6 n Salzsäure versetzt. Dann fügt man 25 ml einer 16%igen Lösung von Mandelsäure in Wasser hinzu und erwärmt $1^1/_2$ Std auf 80—90° C. Nach dem Erkalten schüttelt man im Schütteltrichter Lösung und Niederschlag 2 min lang mit 20 ml Isoamylalkohol und trennt die wäßrige salzsaure Phase ab. Die alkoholische Schicht wird mit 10 ml einer 5%igen Lösung von Mandelsäure in 2%iger Salzsäure gewaschen und das Waschwasser zur salzsauren wäßrigen Phase gegeben. Die vereinigten Lösungen werden auf 25 ml eingeengt und nochmals mit 25 ml der 16%igen Mandelsäurelösung versetzt, flottiert usw. Die nun erhaltene salzsaure Lösung wird mit einer 300 mg Pb entsprechenden Menge spektralreinem Bleinitrat und Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Der Sulfatrückstand wird unter folgenden Bedingungen spektroskopisch untersucht: Spektrograph JSP-22, Gleichstrombogen, Kohleelektroden, 12 Amp. Die untere Elektrode besitzt eine Ausbohrung (Durchmesser 4 mm, *h* 6 mm), eingesetzt werden 100 mg $PbSO_4$, Belichtungszeit 2 min. Die verwendeten Analysenlinien (Å) (1. Zahl) und erreichten Empfindlichkeiten in % (2. Zahl) sind nachstehend angegeben: Mg (2795,5; $2 \cdot 10^{-4}$), C (4226,7; $1 \cdot 10^{-3}$), Ba (2335,0; $1 \cdot 10^{-3}$), Al (3082,2; $3 \cdot 10^{-4}$), Ti (3349,0; 3088,0; $1 \cdot 10^{-3}$), V (3185,4; $3 \cdot 10^{-4}$), Cr (4254,3; 2835,6; $3 \cdot 10^{-4}$), Mn (2576,1; $3 \cdot 10^{-5}$), Fe (2719,0; $3 \cdot 10^{-4}$), Co (3412,6; $6 \cdot 10^{-4}$), Ni (3050,8; $2 \cdot 10^{-3}$), Cu (3247,5; $1 \cdot 10^{-4}$), Ag (3280,7; $3 \cdot 10^{-5}$), Zn (3315,0; $1 \cdot 10^{-2}$), Cd (2288,0; $1 \cdot 10^{-4}$), In (3256,1; $3 \cdot 10^{-4}$), Sb (2598,1; $1 \cdot 10^{-2}$), Bi (2898,0; $3 \cdot 10^{-3}$).

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1476—1477 (1959) [Russisch]. H. Wunderlich

Die komplexometrische Bestimmung von Zirkonium, Hafnium und Thorium in Wolframmetall oder Wolframlegierungen führen E. Lassner und R. Scharf[1] nach Abtrennung der Hauptmenge Wolfram durch. — *Ausführung.* Bei Proben, die 0,5—5% Zr, Hf oder Th enthalten, wägt man 5 g ein und löst in konz. Salpetersäure und 40%iger Flußsäure. Bei Anwesenheit von Thorium wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit $K_2S_2O_7$ geschmolzen und der Schmelzkuchen in Wasser gelöst. Ist Th abwesend, so wird die erste Lösung mit 10 ml konz. Schwefelsäure zum Rauchen erhitzt und mit Wasser verdünnt. Zur heißen Lösung gibt man 10%ige Kalilauge, filtriert die Hydroxyde ab, wäscht sie mit heißem

KOH-haltigem Wasser aus, löst sie bei 90° C in 20 ml Salpetersäure (1:1) und filtriert in einen 200 ml-Meßkolben. Nach Auswaschen des Filters mit heißem Wasser kann zur Marke aufgefüllt werden. Einen 50 ml-Anteil oder weniger versetzt man mit einem Überschuß 0,05 m ÄDTA-Lösung, stellt den p_H-Wert auf 2—3 mit verd. Ammoniak ein, setzt eine Spatelspitze Indicatorpulver (Xylenolorange mit KNO_3 im Verhältnis 1:100 gemischt) zu und titriert mit 0,05 m Wismut- oder Thoriumnitratlösung auf den Farbumschlag von Gelb nach Rot zurück. Jetzt titriert man nochmals mit ÄDTA-Lösung, bis die gelbe Farbe gerade wiederkehrt. – Der mittlere absolute Fehler dieser Bestimmung beträgt 0,02%.

[1] Chemist-Analyst **49**, 22 (1960). Metallwerk Plansee A.G., Reutte Tirol (Österreich). MARGOT ZIMMERMANN

Eisen, Stahl. *In einem allgemeinen Überblick über „2 Jahre Anwendung der spektrochemischen Schnellanalyse in einem Laboratorium für Eisen- und Stahluntersuchungen"* geben J. MASSINON und A. DANIËLS[1] einen Erfahrungsbericht über die Arbeit der „Société anonyme Forges de la Providence, Marchienne-au-Pont, Belgique". Mit zwei Philips PW 2800 wird ein Analysenprogramm bearbeitet, welches dem Deutscher Hüttenwerkslaboratorien im wesentlichen entspricht.

[1] Rev. Métallurgie **57**, 239—246 (1960). Soc. anonyme Forges de la Providence, Marchienne-au-Pont (Belgien). J. VAN CALKER

Die früher[1] mitgeteilte *Borbestimmung für Eisen und niedriglegierte Stähle mit Dianthrimid*, die keine vorhergehende Abtrennung erfordert, hat L. DANIELSSON[2] abgeändert. — *Arbeitsweise.* 3 g Probegut werden am Rückflußkühler mit 40 ml verd. Schwefelsäure gelöst. Man filtriert durch ein dichtes Filter in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit heißem Wasser, kühlt ab und füllt auf. (Lösung A = säurelösliches Bor.) Das Filter wird bei niedriger Temperatur verascht, der Rückstand mit 2 g wasserfreier Soda geschmolzen, die Schmelze in 40 ml verd. Schwefelsäure gelöst und mit 1 ml schwefliger Säure versetzt, gegebenenfalls filtriert und dann im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. (Lösung B = säureunlösliches Bor.) Die Lösungen A und B werden in gleicher Weise weiterbehandelt. Zu je 3 ml werden in trockene 50 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Schütteln 25 ml Dianthrimidreagenslösung (150 mg auf 1 l konz. Schwefelsäure) gegeben. Die Kolben werden mit einem Glasstopfen verschlossen und 60 min in kochendem Wasserbad gehalten, auf Raumtemperatur abgekühlt und bei 620 nm gegen konz. Schwefelsäure photometriert. An Lösungen mit 25 ml konz. Schwefelsäure an Stelle von Farbreagens wird der Blindwert ermittelt und mit in gleicher Weise behandelten Borsäurelösungen eine Eichkurve aufgestellt. — Die Empfindlichkeit der Methode reicht für Gehalte über einigen Zehntausendstel Prozent aus, darunter ist eine Eisenabtrennung erforderlich. An NBS-Standardproben ausgeführte Testanalysen ergaben eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten des NBS.

[1] DANIELSSON, L.: Talanta (London) **3**, 138 (1959); vgl. diese Z. **178**, 205 (1960). — [2] Talanta (London) **3**, 203—207 (1959). Inst. Metal Res. u. Univ., Stockholm (Schweden). S. ECKHARD

Bei der spektrographischen Analyse geringer Aluminiumgehalte in Stahl mit einem Littrow-Spektrographen und einer Anregung im Abreißbogen untersucht M. IHIDA[1] den Einfluß der Bogenstromstärke, des Elektrodenabstandes, der Belichtungszeit und des Brennzeit/Pauseverhältnisses auf die Analysenergebnisse und leitet daraus die optimalen Analysenbedingungen ab. Der Einfluß dieser vier Parameter macht sich in der angegebenen Reihenfolge bemerkbar. Verf. bestätigt weiter die Erfahrung, daß besonders die beiden Nachweislinien 3092,71 Å und

3082,16 Å relativ störungsfrei sind, daß dagegen die Grundlinie 3961,53 Å sich besonders für die Erfassung extrem kleiner Al-Gehalte ($< 0{,}01\%$) eignet.

[1] Jap. Analyst **9**, 276—281 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Steel Tube Co. (Japan). S. Eckhard

Die spektrochemische Bestimmung von Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium in Gesteinen und Mineralien unter Verwendung des „Stallwood Jet" behandeln D. M. Shaw, O. C. Wickremasinghe und J. N. Weber[1]. Sie verwenden einen Gleichstrombogen von 5 A und 230 V zwischen Graphitelektroden. Aus der unteren als Anode geschalteten tief ausgebohrten und mit dem pulverisierten Analysenmaterial gefüllten Trägerelektrode wird die mit Graphitpulver und Cäsiumcarbonat vermischte Probe verdampft und angeregt. (Zusatz des Referenten: Die Besonderheit des „Stallwood Jet" besteht darin, daß rings um die untere Elektrode eine nach oben offene Doppelringdüse angebracht ist, aus der parallel zur Entladungsachse ein kräftiger Luftstrom geblasen wird. Neben einer Kühlwirkung auf die Elektroden stabilisiert der Luftstrom die Entladung und vermindert die Neigung des Bogens, auf der Elektrode zu wandern.) Die Cs-Linie 6983,5 dient als Bezugslinie für folgende Analysenlinien Li 6707,8 und 6103,6, Na 8183,3 und 6160,8, K 7699,0 und 6939,0 sowie Rb 7800,2, die mit einem Jarrel-Ash-6,5 m-Gitterinstrument aufgenommen werden. Der relative Fehler der Bestimmungen wird zu $5—9\%$ angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 398—400 (1960). McMaster Univ., Hamilton (Canada). J. van Calker

Für die Kaliumbestimmung in Glimmern nach der Perchloratmethode geben M. L. Jaščenko und E. S. Varšavskaja[1] folgende Arbeitsvorschrift. 0,5 g Probe werden im 100 ml-Platintiegel mit 10 ml Flußsäure und 25—30 ml gesätt. Oxalsäurelösung versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rest wird mit heißem Wasser aufgenommen und nochmals eingedampft. Weiter wird im Sandbad auf 250° C erhitzt, um die Oxalsäure zu entfernen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser und 2—3 ml konz. Salpetersäure aufgenommen, mit 6—8 ml Perchlorsäure versetzt und stark eingeengt. (Sulfationen und Salze von anderen schwerflüchtigen Säuren dürfen nicht anwesend sein.) Den ausgefallenen krist. Niederschlag kocht man 5—10 min mit 50 ml Wasser, filtriert die unlöslichen Bestandteile (Titan-, Niob-, Tantalsäure usw.) ab und versetzt das Filtrat mit 3—4 ml Perchlorsäure. Nach wiederholtem Einengen werden zur Probe portionsweise 5 bis 10 ml einer Mischung von 1000 ml Äthanol + 5 ml Perchlorsäure zugefügt und die Perchlorate abfiltriert. Das auf dem Filter befindliche Kaliumperchlorat wird mit dem im Becherglas verbliebenen in heißem Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Perchlorsäure versetzt. Nun engt man wieder ein und fügt in Portionen 3—5 ml Äthanol-Perchlorsäure-Mischung (~ 20 ml) zu. Den $KClO_4$-Niederschlag löst man in Wasser, bringt die Lösung in einen Platintiegel, dampft ein, trocknet, erhitzt bei 350° C und wägt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 275—276 (1960) [Russisch]. Geolog. Lab. Akad. Wiss. UdSSR. O. Gautsch

Die quantitative spektrochemische Bestimmung von Scandium in Erzen behandeln V. M. Alekseeva und A. K. Rusanov[1]. *Analysenvorschrift.* 0,05 g der zu untersuchenden Probe werden in Gegenwart von Alkohol mit 0,15 g eines Puffergemisches (Kohlepulver und Strontiumcarbonat 1:1), das $0{,}5\%$ Lanthanoxyd enthält, vermischt. Anregungsbedingungen: Zwei waagerechte Becherelektroden (Durchmesser 2 mm, Tiefe 8 mm); konstanter Elektrodenabstand 4 mm; Wechselstrombogen 15 Amp., 220 V; Belichtungszeit: bis zur vollständigen Verdampfung

der Probe. Aufnahmebedingungen: Der mittlere Teil des Lichtbogens wird durch ein Dreilinsensystem (Blendenöffnung 2 mm) unter Anwendung eines Neunstufenfilters auf den Spalt des Autokollimationsspektrographen KS-55 abgebildet und auf Diapositivplatten aufgenommen. Als Bezugselement dient Lanthan. Die Analysenlinienpaare sind Sc II 4246,83/La II 4263,58 oder La II 4269,49 Å. Durch photometrisches Interpolieren wird die relative Intensität der Scandium- und Lanthanlinie bestimmt. Die Scandiumkonzentration wird einer geradlinigen Eichkurve entnommen. Als Standardproben dienen Gemische von Scandium (0,001-0,1%) mit Quarz und Feldspat (2:1). Der mittlere wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung beträgt $\pm$ 10%. Schwankungen im Kieselsäure-, Calcium-, Magnesium-, Eisen-, Aluminium-, und Alkaliengehalt haben keinen erheblichen Einfluß auf die Ergebnisse. In Gegenwart von Cer ($>$ 1%) und Lanthan ($>$ 0,1%) wird das Analysenlinienpaar Sc 2552,36/Sr 2423,6 Å im Konzentrationsbereich 0,02—0,4% Sc benutzt. Eisen ($>$ 20%) und Thorium ($>$ 1%) stören dann die Bestimmung.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 27—30 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunionsinst. f. minerale Rohstoffe, Moskau (UdSSR). Damjana Vukanović

Zur Calciumbestimmung in der technischen Analyse von Sanden, Böden, Kalksteinen und Dolomiten empfehlen K. Kapitańczyk und Z. Kurzawa[1] die Fällung als Ca-Oxalat bei einem p_H-Wert (etwa p_H 3), der durch die beginnende $Fe(OH)_3$-Fällung gekennzeichnet ist. Das Ca-Oxalat fällt auf diese Art rein aus, es wird nach dem Abfiltrieren in verd. Schwefelsäure gelöst und in der Lösung auf die übliche Art manganometrisch bestimmt. — *Ausführung.* In das von Kieselsäure befreite Filtrat der zu untersuchenden Probe werden 1—1,5 g krist. Oxalsäure eingeführt, die Lösung wird bis zum Sieden erwärmt und heiß mit verd. Ammoniak (1 + 1) bis zum Auftreten der ersten Spuren des $Fe(OH)_3$-Niederschlages unter Rühren tropfenweise versetzt. Die $Fe(OH)_3$-Trübung wird danach durch die Mindestzugabe (etwa 1—2 Tr.) verd. Salzsäure entfernt, die klare Lösung nach einstündigem Stehen durch ein dichtes Filter abfiltriert und das Ca-Oxalat auf dem Filter 2—3mal mit kaltem Wasser gut gewaschen. Hierauf wird das Filter samt Niederschlag in einem Becher in 100 ml verd. Schwefelsäure (1:10) erwärmt und die Lösung in der Hitze (70° C) mit Permanganatlösung bis zur Rosafärbung titriert. Die Analysenergebnisse stimmen mit denen der Gewichtsmethode sehr gut überein. — Der Optimalgehalt der zu analysierenden Lösung an Eisen für das Hervorrufen einer deutlichen $Fe(OH)_3$-Trübung beträgt etwa 5—80 mg Fe/200 ml Lösung. Die eisenärmeren zu analysierenden Materialien (Kalksteine usw.) sind deshalb vor der Oxalatfällung mit Fe-Lösung zu versetzen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 61—64 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik, Poznań (Polen). M. Hřivnáč

Die Extraktion von Osmium und Ruthenium aus Erzen gelingt nach J. M. Karanagh und F. E. Beamish[1] mit Hilfe des *Eisen-Nickel-Kupfer-Gemisches*[2] wie bei *Platin* und *Palladium*. Der wie dort erhaltene Regulus wird zur Bestimmung von Os und Ru einer Destillation nach A. D. Westland und F. E. Beamish[3] unterworfen. Nach 2 Std Kochen mit 300 ml Perchlorsäure ist alles gelöst. Die Lösung im Tropfenfänger wird 30 min im Luftstrom gekocht. Die Absorptionslösungen werden auf 5 ml eingedampft, filtriert, auf 50 ml verdünnt und die Metalle mit Thionalid gefällt. Die Trennung von Os und Ru wird ebenfalls wie unter[3] durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 490—491 (1960). Univ. Toronto, Ontario (Canada). — [2] Plummer, M. E., u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **31**, 1141 (1959); vgl. diese Z. **176**, 390 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 739 (1954); vgl. diese Z. **151**, 291 (1956). Klaus Brodersen

Der Einfluß verschiedener Typen von Polyvinylalkohol auf die colorimetrische Bestimmung von Magnesium in Böden mit Titangelb wird von G. Brugger[1] untersucht. Geprüft wurden 5 Polyvinylalkohole verschiedener Viscosität, die als 2%ige Lösungen unter Zusatz von 100 ml Glycerin verwendet wurden. Bei Mg-Gehalten bis zu 0,02% mg/50 ml sind die Extinktionswerte praktisch gleich, bei höheren Mg-Gehalten steigt jedoch die Extinktion mit abnehmender Viscosität des Alkohols deutlich an. Es ist daher erforderlich, bei der Magnesiumbestimmung mit Titangelb nach P. Schachtschabel und H. Isermeyer[2] für die Eichkurve und die Messungen die gleiche Type von Vinylalkohol zu verwenden (empfohlen wird V 03/20), da sonst Fehler bis zu 20% auftreten können.

[1] Landwirtsch. Forsch. **13**, 93—96 (1960). Landwirtsch. Hochschule Hohenheim. — [2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 1 (1954); vgl. diese Z. **147**, 72 (1955). G. Denk

Die Bestimmung kleiner Mengen Mangan in Tonen kann nach A. S. Ghag, K. V. Modak und B. M. Kabadi[1] auf spektrophotometrischem Wege erfolgen. Der Mangangehalt stört, wenn die Tone als Füllstoff für Kautschuk verwendet werden; er liegt bei den untersuchten indischen Tonen zwischen 0,08 und 0,11%. Kupfer, welches ebenfalls stört, läßt sich polarographisch ermitteln. — *Ausführung.* Man kocht 1 g Ton + 1 g PbO_2 2 min mit 15 ml konz. Salpetersäure, verdünnt nach dem Abkühlen auf 100 ml, filtriert, wäscht gründlich aus und verdünnt auf 250 ml. 10 ml dieser Lösung füllt man im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 300 nm gegen dest. Wasser. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Sci. and Cult. **25**, 593—594 (1960). Inst. Sci., Bombay (Indien). G. Denk

Die komplexometrische Bestimmung von Zink in Blei- oder Zinkkonzentraten führen O. B. Budevskij, A. N. Karolev, R. A. Karanov und L. Simova-Filippova[1] mit Hilfe der Indicatoren Xylenolorange oder Methylthymolblau durch, nachdem zuvor die störenden Begleitmetalle abgetrennt worden sind. — *Ausführung.* Die Probe wird unter Erwärmen in 10 ml konz. Salzsäure + 5 ml Salpetersäure (D 1,4) gelöst und die Lösung auf 1—2 ml eingeengt. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Blei oder wenn keine vollständige Auflösung der Probe erreicht wird, versetzt man mit 8 ml Schwefelsäure (1:1) und engt bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein. Bei Bleischlacken empfiehlt sich ein Zusatz von 0,2—0,3 g Ammoniumfluorid. Dann nimmt man mit Wasser auf und filtriert. Die klare Lösung wird mit 10 ml einer 5%igen Ammoniumpersulfatlösung und 25%igem Ammoniak zur Fällung der Hydroxyde versetzt. Man erhitzt einige Minuten zum Sieden, filtriert und wäscht den Niederschlag mehrfach mit heißem ammoniakhaltigem Wasser. Der Niederschlag wird in 10 ml Salzsäure (1:1) gelöst und in Gegenwart von Persulfat erneut durch Ammoniak ausgefällt und dann filtriert. Die Filtrate der beiden Fällungen werden vereinigt und zur Vertreibung des Ammoniaks zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten gibt man 50 mg Ammoniumfluorid und den Indicator hinzu. Durch Zugabe von Salzsäure (1:5) stellt man auf p_H 4 bis 4,5 ein und versetzt zur Maskierung von gegebenenfalls anwesendem Kupfer mit 3—5 ml einer 20%igen Natriumthiosulfatlösung. Durch Zugabe von 2 n Natronlauge neutralisiert man dann (Xylenolorange: rotviolett; Methylthymolblau: blau) und puffert durch Zugabe von 5—20 ml (je nach Zinkgehalt) einer 15%igen Urotropinlösung oder einer 20%igen Ammoniumacetatlösung und titriert mit 0,035—0,04 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Gelb. — Die Verff. geben auch eine *Arbeitsvorschrift zur Schnellbestimmung von Zink* in Zinkkonzentraten, wobei auf das Abfiltrieren der Niederschläge verzichtet wird: Man löst dazu

0,2 g Probe in 5 ml konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, engt auf 2—3 ml ein, verdünnt mit etwa 100 ml Wasser und fügt 20 ml 20%ige Ammoniumfluoridlösung zu. Dann neutralisiert man mit Ammoniak auf etwa p_H 5 und fügt 20%ige Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zu. Nach Zugabe von 20 ml 20%iger Natriumacetatlösung und Xylenolorange titriert man mit 0,04 m ÄDTA-Lösung. Die Analysenergebnisse sind hinreichend genau (Fehler etwa 0,5% bei einem Gehalt von etwa 50% Zn).

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1439—1441 (1959) [Russisch]. Metallurg. Inst., Sofia, und Blei-Zinkwerk, Kyrdžali (Bulgarien). H. Wunderlich

In einer Arbeit über die spektrochemische Analyse der Oberflächenbindefilme von mikrokristallinen Zinksulfidschichten berichten L. Vescernyes und Gy. Pozsgay[1] über die Beobachtung verschiedener schon oft beschriebener Wechselwirkungseffekte zwischen den Analysenbestandteilen Ba, Ca, Sr, K, Si und Zn, ohne diese jedoch zu erklären. Zur Analyse des Leuchtschirmmaterials von Fernseh-Kathodenstrahlröhren verwenden die Verff. einen Pfeilstickerschen Wechselstromabreißbogen, mit dem sie in konventioneller Weise Eichkurven aufnehmen. Durch „oft wiederholte Aufnahme der Standards" wurden deren „Durchschnittskurven" gewonnen, die dann als sogenannte „allgemeine Arbeitskurven" benutzt werden. Kalium wird flammenphotometrisch bestimmt.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **21**, 123—129 (1959). Forschungsinst. Fernmeldetechnik, Budapest (Ungarn). J. van Calker

Zur Bestimmung von freiem Bor in Borcarbid, Bornitrid und entsprechenden Borlegierungen behandeln E. E. Kotljar und T. N. Nazarčuk[1] die Probe in Anlehnung an W. Kroll[2] mit einem Gemisch von Perhydrol und Salpetersäure. Das freie Bor geht dabei in Lösung, während das in Form von Carbid oder Nitrid vorliegende Bor nicht angegriffen wird. — *Ausführung.* Man versetzt 0,1—1 g Borcarbid oder -nitrid (Menge abhängig vom Gehalt an freiem Bor) in einem 200 bis 250 ml-Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit einem Gemisch von 45—75 ml verd. Perhydrol (1 Teil Perhydrol + 2 Teile Wasser) und 10 Tr. Salpetersäure, erwärmt und erhält 40—45 min im Sieden. Bei hohen Gehalten an freiem Bor gibt man noch 3—5 ml Perhydrol (1:2) zu, bei Borgehalten unter 5% genügen im ganzen 15 ml Perhydrol (1:2). Nach Auflösung des freien Bors kocht man noch 10 min, kühlt, filtriert und wäscht zunächst mit kaltem Wasser, dann 2—3mal mit 1%iger Natronlauge. Das schwach saure Filtrat wird zum Vertreiben der Kohlensäure unter Rückfluß gekocht, dann gekühlt, mit 20%iger Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert, mit 1—2 Tr. Salzsäure (1:1) wieder angesäuert und mit 0,1 n Natronlauge genau neutralisiert. Nach Zugabe von 10 ml 50%iger neutraler Invertzuckerlösung und Phenolphthaleinindicator titriert man mit 0,1 n Natronlauge bis zur Rosafärbung. Unter gleichen Bedingungen wird ein Blindwert bestimmt und bei der Auswertung berücksichtigt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 207—210 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Metall-Keramik, Akad. Wiss. Ukrain SSR, Kijev. — [2] Z. anorg. allg. Chem. **102**, 1 (1918); vgl. diese Z. **57**, 101 (1918). O. Gautsch

Bestimmung von Chlor und Silicium in der Benzollösung von Siliciumtetrachlorid. E. Kwiatkowski und J. Szychliński[1] empfehlen, das Siliciumtetrachlorid zur Si-Bestimmung in dem Zweiphasensystem Äther–Wasser zu hydrolysieren, die entstandene Kieselsäure zu glühen und als SiO_2 zu wägen. Der Cl-Gehalt der $SiCl_4$-Lösung wird in einem anderen Teil der Probe nach der Fällung als AgCl durch die Rücktitrierung des $AgNO_3$-Überschusses nach Volhard bestimmt. Die Genauigkeit der Si-Bestimmung beträgt im Durchschnitt $\pm$ 0,2%

relativ, die der Cl-Bestimmung $\pm 0{,}1\%$ relativ. — *Arbeitsvorschrift.* a) Zur Si-Bestimmung werden in einem Tiegel 10 ml Äthyläther (mit Wasser gesättigt) + 0,3 ml Wasser mit 6 ml der zu untersuchenden Benzollösung von $SiCl_4$ versetzt, nach einigen Minuten wird noch mit 2 ml des mit Wasser gesätt. Äthyläthers verdünnt, danach wird der Tiegel mit einem Deckel bedeckt und für 2 Std in Ruhe stehengelassen; die Hydrolyse verläuft größtenteils an der Phasengrenze Äther—Wasser. Dann entfernt man den Deckel und läßt zum Verdampfen der organischen Lösungmittel (Benzol, Äther) an einem gut gelüfteten Platz über Nacht stehen. Die im Tiegel verbliebene feuchte Kieselsäure wird bei 100° C getrocknet, dann im Teclu-Brenner geglüht und schließlich in Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz gebracht. — b) Zur Cl-Bestimmung versetzt man 25 ml einer methanolischen 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 1 ml der zu untersuchenden Benzollösung von $SiCl_4$ (in ein Wägeröhrchen eingewogen) und läßt im Dunkeln 15 min unter zeitweisem Rühren reagieren. Dann wird der Kolbeninhalt mit 25 ml Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad von den organischen Lösungsmitteln (Benzol, Methanol) befreit. Den AgCl-Niederschlag löst man darauf in einer Mindestmenge verd. Ammoniak, verdünnt mit Wasser auf etwa 80 ml, erwärmt auf 80—90° C und fällt durch tropfenweise Zugabe von 2 n Salpetersäure innerhalb 20 min das AgCl erneut aus. Man fügt weitere 30 ml 2 n Salpetersäure zu, beläßt auf dem Wasserbade bis zur völligen Koagulierung der AgCl-Fällung, versetzt mit 1 ml 40%iger Ammoniumeisenalaunlösung und titriert mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung bis zum Farbumschlag.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 65—69 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pädagog. Hochsch., Gdańsk (Polen). M. Hřivnáč

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Titantetrachlorid haben N. Oda, M. Kubo und T. Yamagishi[1] eine Apparatur entwickelt, die folgende Vorteile aufweist: Ein Probengefäß neuer Art ist so eingerichtet, daß eine atmosphärische Verunreinigung sicher verhindert wird. Durch Anordnung einer Falle wird es niedrig siedenden Substanzen unmöglich gemacht, während des Gaswechsels aus dem System zu entweichen. Durch Einsetzen einer Quarzspirale in den Verbrennungsofen ist eine einwandfreie Oxydation des Analysengutes gewährleistet. Während der Oxydation gebildetes Chlor wird durch einen Silberdraht gebunden. — Mit dem Gerät wurde Titantetrachlorid mit bekannten Zusätzen C- und H-haltiger Stoffe untersucht. 0,5 ml wurden in einem Schiffchen 10 min lang in gereinigtem Sauerstoffstrom verdampft und bei 1100 bis 1200° C oxydiert (Quarzspirale); die Verbrennungsgase wurden 20 min ausgetrieben und dann mikrogravimetrisch analysiert. Eine Skizze der benutzten Apparatur, mit englischer Beschriftung und teilweise mit Maßangaben, wird mitgeteilt. Die Methode gestattet die Bestimmung des Gesamtkohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes in Titantetrachlorid bei 100%iger Wiederfindung. Der Variationskoeffizient lag bei beiden Elementen nicht über 9%, die Nachweisgrenze betrug 0,001%.

[1] Jap. Analyst **9**, 329—333 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takaoka Plant, Nippon Soda Co., Ltd. (Japan). S. Eckhard

Über die spektrographische Bestimmung kleiner Konzentrationen verschiedener Elemente in Zirkoniumoxyd berichten T. Nakazima und H. Fukushima[1]. Zirkoniumoxyd ist als hochschmelzendes Material besonders geeignet für das Träger-Destillationsverfahren. Die Verff. wählen hierfür Silberchlorid als Trägersubstanz und vermengen 98 Teile ZrO_2 innig mit 2 Teilen AgCl. Das Gemisch wird aus der tiefen Bohrung einer Scribner-Pedestal-Trägerelektrode im Gleichstrombogen bei 15 A verdampft und angeregt. Die Untersuchung erstreckt sich

auf folgende Verunreinigungen: Al, B, Be, Cd, Bi, P, Co, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Sb, V, Zn, Mg und Ca. Gallium wird als Bezugselement verwendet. 0,1 ppm Cd und 0,2 ppm B können bestimmt werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 81—86 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Atomic Res. Inst. (Japan). J. VAN CALKER

Die Oberflächenaciditäten von Wolfram- und Molybdäntrioxyd hat M. L. FREEDMAN[1] durch *potentiometrische Titration* mit 0,1 n Natronlauge, die 3 m an Natriumnitrat ist, bestimmt. Der Verf. hat 0,5 g WO_3 bzw. 0,25 g MoO_3 in 50 ml neutraler 3 m Natriumnitratlösung suspendiert, mit der obengenannten Lösung in 0,2 ml-Schritten titriert (wobei der p_H-Wert dann abgelesen wurde, wenn dieser innerhalb 1 min auf 0,02 Einheiten genau blieb) und festgestellt, daß die Oberflächenacidität des in einer Raumnetzstruktur kristallisierenden WO_3 von Kristallbaufehlern abhängig ist, während das im Schichtengitter kristallisierende MoO_3 keine merkliche Oberflächenacidität zeigt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 637—639 (1960). General Electr. Co., Cleveland, Ohio (USA). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung sehr geringer Mengen Propadien und Propin in Crackgasen, insbesondere in einem Propan-Propylengemisch mit bis zu 0,5% C_4-Kohlenwasserstoffen gelingt G. HEUSCHKEL, J. WOLNY und S. SKOCZOWSKI[1] gaschromatographisch in einem Zweistufenverfahren. Dabei wird das Gasgemisch an einer Siliconölkolonne vorgetrennt, die interessierende Fraktion mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und nach verlustfreier Überführung an einer Diäthylformamidkolonne endgültig aufgetrennt. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt durch Flächenvergleich mit einer in bekannter Menge (1%) hinzudosierten Komponente (z. B. n-Butan oder trans-n-Buten-2). Es wird vorausgesetzt, daß für Propadien und Propin die gleichen Flächenfaktoren gelten wir für Propan. 100 ppm der gesuchten Komponenten sind mit einer Genauigkeit von ± 20% bestimmbar, die Nachweisgrenze liegt bei jeweils 5 ppm. In 2 Tabellen sind die relativen Retentionszeiten (Propylen = 1,00) für die beiden Säulenfüllungen angegeben, ebenso ein Blockschaltbild der Versuchsanordnung. Die Versuchsbedingungen im einzelnen sind:

Gerät	Beckman GC-2	Perkin-Elmer 154 B
Dosierte Gasmenge	36 ml	—
Säulenmaterial	25% Siliconöl auf Sterchamol	20% Diäthylformamid auf Sterchamol
Länge (m)	8	8
Innendurchmesser (mm)	4	5
Trägergas	H_2	H_2
Druck (atü)	2,1	0,8
Temperatur (°C)	20	20

Heptachlorpropan und Iminodipropiodinitril als Säulenfüllungen sind gleichermaßen geeignet.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 98—99 (1960). Esso Raffinerie, Hamburg-Harburg. E. BANKMANN

Mineralöle. *Die Zusammensetzung von Rohölen* kann nach R. L. MARTIN und J. C. WINTERS[1] besonders schnell und genau *gaschromatographisch* bestimmt werden. In einem System aus einer Vortrennkolonne und 3 Analysenkolonnen zur Feinauftrennung können alle Verbindungen mit 2—7 C-Atomen getrennt und bestimmt werden. Die Vortrennkolonne ist etwa 90 cm lang und enthält 18% Apiezon L

auf Firebrick (Johns-Manville, 35—48 mesh; mit 10%iger Natronlauge und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und bei 400° C getrocknet). 50 µl Probe werden durch eine auf 250° C erhitzte Zone auf die Säule gegeben. Das Stickstoffträgergas wird in einem elektrischen Vorerhitzer auf 320° C erwärmt. Die Kolonne hat eine Temperatur von 125° C. Die C_2—C_7-Verbindungen sind bei einem Stickstoffstrom von 60 ml/min nach 8—9 min vollständig aus der Kolonne ausgetreten und werden den Analysenkolonnen zugeleitet. — Zur *Bestimmung der gesätt. Kohlenwasserstoffe* dient eine 7,80 m lange Kolonne mit 13,4% Isochinolin, zur *Bestimmung von Benzol* eine 12 m lange mit 3,1% 1-Chlornaphthalin und zur *Bestimmung von Toluol* eine 3,60 m lange mit 5% β,β'-Oxydipropionitril, alle auf Firebrick. Diese Säulen arbeiten bei Zimmertemperatur. Sie haben eine Wirksamkeit von 11000—13000 theoretischen Böden. Die Kurven werden an Hand der Flächengröße ausgewertet. — Für 20 verschiedene Rohöle wird die Zusammensetzung nach dieser Methode ermittelt. Dabei werden fast 40 Verbindungen auf 2% genau bestimmt. Die untersuchten Rohöle aus den verschiedensten Ölgebieten enthalten alle strukturmäßig überhaupt möglichen Verbindungen. *2,2,3-Trimethylbutan* und *2,2,4-Trimethylpentan* werden in Spuren gefunden. Auch *2,2-Dimethylpropan, 3,3-Dimethylpentan* und *1-cis-2-Dimethylcyclopentan*, die sonst schwer nachzuweisen sind, wurden festgestellt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1954—1960 (1959). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Erdöldestillate hat C. LA LAU[1] auf basische, stickstoffhaltige Verbindungen mit Hilfe der *Massenspektrometrie* untersucht. Nachgewiesen werden *Pyridine, Chinoline, Indole* und *Carbazole* mit dem Mol.Gew. zwischen 220 und 320. Erleichtert wird die Identifizierung dadurch, daß kräftige Peaks in m/e-Serien liegen, die mit der Z-Zahl (Wasserstoffdefizit: $C_n H_{2n+z}N$) parallel laufen. Durch Aufstellung der Patterns einiger typischer Verbindungen gelingt es, Rechenmatrizen aufzustellen. Mit deren Hilfe können dann Typanalysen ausgeführt werden. Zur Untersuchung und Konstitutionsbestimmung gleichzeitig stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen wird mittels UV-Absorptionsspektrum zunächst die grobe Struktur festgestellt, dann mit Zinn und Salzsäure partiell hydriert und das UV-Spektrum in neutraler und saurer Lösung aufgenommen. Dazu parallel wird das Massenspektrum vor und nach der Hydrierung bestimmt, woraus die Anzahl und Anordnung der aufgenommenen H-Atome ersichtlich wird. Das Verfahren wird an *2,3-Thionaphthol-2',3'-chinolin* erläutert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 239—249 (1960). Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Holland). J. RASCH

R. L. MARTIN[1] beschreibt die *gaschromatographische Analyse olefinischer Naphthas im Bereich von C_3—C_6*. Die auftretenden Schwierigkeiten durch die zahlreichen, in einem engen Temperaturbereich siedenden Komponenten werden mit Hilfe einer Subtraktionstechnik überwunden. Zunächst wird die gesamte Mischung mit einer 11 m langen Säule (10 Gew.-% Isochinolin auf Firebrick 35—48 mesh) aufgenommen und dann bei einer zweiten Aufnahme eine mit Schwefelsäure versetzte Molekularsiebsäule (3 Gew.-Teile konz. Schwefelsäure werden mit 2 Teilen Davison Grade 70 Silicagel, 60—200 mesh, geschüttelt; 20 m lang, 4 mm ⌀, 20—50° C Arbeitsbereich) vor die Trennsäule geschaltet. Dabei bleiben die Olefine in dieser Vorsäule zurück. Es werden die Analysenergebnisse von 3 verschiedenen Naphthas mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 336—338 (1960). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). D. JENTZSCH

Zur Bestimmung von geringen Schwefelgehalten in Mineralölen und organischen Feststoffen verbrennen E. W. SEEFIELD und J. W. ROBINSON[1] die Probe im Sauerstoffstrom bei 2500° F und absorbieren das entstandene Schwefeldioxyd in einer Quecksilberchloridlösung. Hierbei bildet sich das nichtflüchtige Disulfitomercurat(II). Dieses gibt mit einer Lösung von p-Rosanilin + Salzsäure + Formaldehyd eine Rotfärbung, deren Extinktion bei 560 nm gemessen wird. Die Methode ist für Schwefelgehalte von 10—300 ppm anwendbar. Chlorid stört in jeder Konzentration; Stickstoff stört bei Mengen über 0,01%. — *Arbeitsweise.* Die Verbrennungsapparatur besitzt 2 Öfen. Der bewegliche Ofen ist etwa 10 cm lang und wird auf 950° F erhitzt; der stationäre Ofen ist etwa 30 cm lang und arbeitet bei 2500° F. Bis zu 1 g Probe werden in dem mit Porzellanscherben (von Verbrennungslöffeln) gefüllten Zirkoniumoxydrohr (80 cm Länge, 18 mm ⌀) im Sauerstoffstrom (3 l/min) verbrannt. Als Absorptionslösung dienen 50—60 ml einer 0,1 m Natriumtetrachloromercuratlösung (Herstellung siehe unten). Nach der Verbrennung wird die Absorptionslösung in einen Meßkolben gespült und mit 10 ml einer angesäuerten Rosanilinlösung und 10 ml einer 0,2%igen Formaldehydlösung versetzt. Man füllt mit Tetrachloromercuratlösung auf 100,0 ml auf. Nach 20—30 min bestimmt man die Extinktion bei 560 nm. — *Natriumtetrachloromercuratlösung.* 20 g Quecksilber(II)-chlorid + 11,7 g Natriumchlorid + Wasser ad 1000 ml. — *p-Rosanilinlösung.* 40 ml einer 1%igen Lösung von p-Rosanilinhydrochlorid + 60 ml konz. Salzsäure + Wasser ad 1000 ml. — *Formaldehydlösung.* 5 ml 40%iger Formaldehyd + Wasser ad 1000 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 61—65 (1960). Esso Standard Oil Company, Louisiana Division, Baton Rouge, La. (USA). G. KAINZ

Die Trennung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (KP > 325° C) im Erdöl, in Fraktionen mit gleichen Strukturmerkmalen und geringen Molgewichtsdifferenzen erzielen S. R. SERGIENKO, I. A. NOŽKINA und L. S. MAIOROV[1] durch eine kombinierte Anwendung von Molekulardestillation und Chromatographie an Silicagel. Die monocyclischen Aromaten weisen das höchste Molekulargewicht auf und werden bei der Molekulardestillation in der letzten Fraktion angereichert, während die Paraffine und Cycloparaffine sich in den beiden ersten Fraktionen befinden. Die schwefelhaltigen Verbindungen werden mit den bicyclischen Aromaten zusammen erfaßt, woraus Verff. schließen, daß der Hauptteil des vorhandenen Schwefels in diesen hochsiedenden Erdölfraktionen in Form von Schwefelanalogen bicyclischer Aromaten vorliegt.

[1] Izv. Akad. Nauk SSSR., Otd. Chim., **1960**, 279—286 [Russisch]. Erdölinstitut Akad. Wiss., UdSSR. H. WUNDERLICH

Antibiotica in Futtermitteln. W. W. WRIGHT[1] gibt eine kurze zusammenfassende Übersicht über die Methoden zur Bestimmung der gebräuchlichsten Antibiotica in Futtermitteln, die von der AOAC ausgearbeitet worden sind oder noch in Entwicklung sind. So werden in Gemeinschaftsuntersuchungen mehrerer Laboratorien die Analysenmethoden für *Hygromycin B* und *Oleandomycin* noch weiter überprüft und verbessert. Analysenmethoden für *Zink-Bacitracin* und *Bacitracin-methylendisalicylat*, für *Chlortetracyclin* und *Hydroxytetracyclin*, für *Streptomycin* und *Erythromycin-thiocyanat* sowie *Nystatin* sind in Bearbeitung. Außerdem sollen noch Versuche angestellt werden über Probleme wie die Analyse von Gemischen der Antibiotica in Futtermitteln und ihre gegenseitige Störung sowie die Bestimmung von Spuren der Antibiotica in *Nahrungsmitteln* wie *Milch*, *Eiern* und *Fleisch solcher Tiere*, an die die Futtermittel verfüttert werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 209—210 (1960). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). MARGOT ZIMMERMANN